

替積層而成的Mo/Si多層反射膜。

吸收層則係使用對於EUV光為高吸收係數的材料，具體上，例如可使用以鉻(Cr)或鉭(Ta)為主成分的材料。

[0006] 上述反射層與吸收層之間通常會形成保護層。該保護層係為了保護該反射層而設置，目的在於不讓反射層因為了於吸收層形成圖案而實施之蝕刻處理受到損壞。專利文獻1中係提議使用釔(Ru)來作為保護層之材料。專利文獻2中係提議釔化合物(Ru含量10～95at%)所構成之保護層，且該釔化合物含有Ru與選自Mo、Nb、Zr、Y、B、Ti、La中之至少1種。

[0007] 又如專利文獻3中所記載，在EUVL用光罩基底，EUV波長區之光在多層反射膜表面的峰值反射率會產生面內分布此點已蔚為一問題。若測定EUV波長區之光在多層反射膜表面的反射率頻譜，反射率之值會依測定之波長而異，並具有極大值即峰值反射率。一旦EUV波長區之光在多層反射膜表面的峰值反射率產生面內分布(亦即，峰值反射率依多層反射膜上之部位而異的狀態)，則使用從該EUVL用光罩基底所製作之EUVL用光罩來實施EUVL時，照射到晶圓上光阻劑之EUV曝光量便會產生面內分布。此乃是使曝光場內之圖案尺寸產生參差，阻礙高精度圖案化的主因。

在專利文獻3中，關於EUV波長區之光在多層反射膜表面的峰值反射率之面內均勻性，相關要求值係設定在±0.25%以內。又，當多層反射膜上形成有保護膜時，關於EUV

波長區之光在該保護膜表面的峰值反射率之面內均勻性，相關要求值係設定在 $\pm 0.25\%$ 以內。

因此，在專利文獻3中，針對EUV波長區之光在多層反射膜表面或保護層表面的峰值反射率之面內均勻性，係要求將其範圍(峰值反射率之最大值與最小值之差)設定在0.5%以內。

[0008]又如專利文獻3中所記載，在EUVL用光罩基底亦有會產生反射光之中心波長的面內分布，具體上即EUV波長區之反射光之中心波長在多層反射膜表面的面內分布之問題。而，EUV波長區之反射光之中心波長，係指在EUV波長區之反射率頻譜中，令與峰值反射率之半值寬(FWHM (full width of half maximum))對應之波長為 λ_1 及 λ_2 時，該等波長之中央值($(\lambda_1 + \lambda_2)/2$)的波長。

在專利文獻3中，關於EUV波長區之反射光之中心波長在多層反射膜表面的面內均勻性，相關要求值係設定在 $\pm 0.03\text{nm}$ 以內。又當多層反射膜上形成有保護膜時，關於中心波長在該保護膜表面的面內均勻性，相關要求值係設定在 $\pm 0.03\text{nm}$ 以內。

因此，在專利文獻3中，針對EUV波長區之反射光之中心波長在多層反射膜表面或保護層表面的面內均勻性，係要求將其範圍(中心波長之最大值與最小值之差)設定在0.06nm以內。

[0009]本說明書之申請人為了解決上述習知技術之問題點，在專利文獻4中提供了一種在多層反射膜表面上，

EUV波長區之光的峰值反射率之面內均勻性及EUV波長區之反射光之中心波長的面內均勻性優異的EUVL用光罩基底及其製造方法，以及用來製造該EUVL用光罩基底的EUVL用附反射層之基板及其製造方法。

在專利文獻4記載之EUVL用光罩基底及EUVL用附反射層之基板，係令構成多層反射膜之各層中之至少1層為自基板中心朝半徑方向設有膜厚分布的反射率分布補正層，藉此將EUV波長區之光自基板中心朝半徑方向的峰值反射率之面內分布抑制在0.3%以下。

先前技術文獻

專利文獻

[0010]專利文獻1：日本特開2002-122981號公報

專利文獻2：日本特開2005-268750號公報

專利文獻3：日本特開2009-260183號公報

專利文獻4：日本特開2014-17442號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0011]對於EUV波長區之光的峰值反射率之面內均勻性的要求一年比一年嚴苛，現在要求將EUV波長區之光自基板中心朝半徑方向的峰值反射率之面內分布設定在0.18%以下，未來則預測必須設定至0.10%以下。

為了解決上述習知技術之問題點，本發明之目的在於提供一種在多層反射膜表面上，EUV波長區之光之峰值反

射率的面內均勻性及EUV波長區之反射光之中心波長的面內均勻性優異的EUVL用光罩基底及其製造方法，以及用來製造該EUVL用光罩基底的EUVL用附反射層之基板及其製造方法。

用以解決課題之手段

[0012] 為了達成上述目的，本發明提供一種EUVL用附反射層之基板，係於基板上形成可反射EUV光之反射層者，其特徵在於：

前述反射層係使低折射率層與高折射率層交替積層數次而成之多層反射膜；

於構成前述多層反射膜之各層中，令至少1組彼此相鄰之低折射率層及高折射率層中之至少任1層為反射率分布補正層，且

前述反射率分布補正層自前述基板中心朝半徑方向具有滿足下述式(1)之膜厚分布：

$$-0.011x^2+0.1x+100-\alpha \leq y \leq -0.011x^2+0.1x+100+\alpha \quad (1)$$

(式(1)中， x 係以相對值來表示自基板中心朝半徑方向上之位置，該相對值係以前述基板之形成前述反射層的成膜面中心為0%且以該成膜面中離中心最遠之反射率測定位置(即外端)為100%； y 係以變化率來表示該反射率分布補正層之膜厚變化量，該變化率係以該反射率分布補正層膜厚之最小值為0%且以最大值為100%； α 為25)。

[0013] 在本發明EUVL用附反射層之基板中，前述反射率分布補正層之膜厚分布亦可為源自構成該反射率分布補

正層之低折射率層的膜厚分布。

在本發明EUVL用附反射層之基板中，前述反射率分布補正層之膜厚分布亦可為源自構成該反射率分布補正層之高折射率層的膜厚分布。

在本發明EUVL用附反射層之基板中，前述反射率分布補正層之膜厚分布亦可源自構成該反射率分布補正層之低折射率層及高折射率層的合計膜厚分布。

[0014]在本發明EUVL用附反射層之基板中，前述EUV波長區之光的峰值反射率自基板中心朝半徑方向的變化在0.18%以內為佳。

[0015]在本發明EUVL用附反射層之基板中，前述反射層上亦可形成有該反射層之保護層。

[0016]在本發明EUVL用附反射層之基板中，前述多層反射膜之低折射率層及高折射率層的積層重複次數為30～60，並且，自前述多層反射膜最上層起算，前述反射分布補正層存在於前述積層之重複次數在20次以內的部分為佳。

[0017]在本發明EUVL用附反射層之基板中，前述多層反射膜宜為一使鉬(Mo)層與矽(Si)層交替積層數次而成之Mo/Si多層反射膜。

[0018]又，本發明提供一種EUVL用附反射層之基板的製造方法，其係以濺鍍法使前述低折射率層與前述高折射率層交替積層於前述基板上數次而形成多層反射膜。

[0019]提供一種EUV微影術(EUVL)用反射型光罩基底，

係於本發明EUVL用附反射層之基板的前述多層反射膜上或前述保護層上形成一可吸收EUV光之吸收層而成者。

[0020]在本發明EUVL用反射型光罩基底中，前述吸收層上亦可形成有低反射層，該低反射層對於檢測光罩圖案所使用之檢測光呈低反射。

[0021]又，本發明提供一種EUV微影術用反射型光罩，係將本發明EUVL用反射型光罩基底予以圖案化而成者。

發明效果

[0022]依據本發明，可製造一種在多層反射膜表面上，EUV波長區之光之峰值反射率的面內均勻性及EUV波長區之反射光之中心波長的面內均勻性優異的EUVL用反射型光罩基底及EUVL用附反射層之基板。

【圖式簡單說明】

[0023]圖1係顯示藉由本發明方法製造之EUVL用反射型光罩基底之實施形態的概略截面圖。

圖2係顯示旋轉成膜順序的示意圖。

圖3係顯示Mo/Si多層反射膜最上層的Si層膜厚與EUV波長區之光在該Mo/Si多層反射膜表面的峰值反射率之關係的圖表。

圖4係顯示藉由本發明方法製造之EUVL用反射型光罩基底之另一實施形態的概略截面圖。

圖5係將實施例1-1及比較例1之自基板中心朝半徑方向上之位置與反射率分布補正層的膜厚變化率之關係連同補正前之狀態一起顯示的圖表。

圖6係將實施例1-1及比較例1之自基板中心朝半徑方向上之位置與EUV波長區之光在Mo/Si多層反射膜表面的峰值反射率之面內分布的關係連同補正前之狀態一起顯示的圖表。

圖7係將實施例1-2及實施例1-3之自基板中心朝半徑方向上之位置與反射率分布補正層的膜厚變化率之關係連同補正前之狀態一起顯示的圖表。

圖8係將實施例1-2及實施例1-3之自基板中心朝半徑方向上之位置與EUV波長區之光在Mo/Si多層反射膜表面的峰值反射率之面內分布的關係連同補正前之狀態一起顯示的圖表。

圖9係將實施例2及比較例2之自基板中心朝半徑方向上之位置與反射率分布補正層的膜厚變化率之關係連同補正前之狀態一起顯示的圖表。

圖10係將實施例2及比較例2之自基板中心朝半徑方向上之位置與EUV波長區之光在Mo/Si多層反射膜表面的峰值反射率之面內分布的關係連同補正前之狀態一起顯示的圖表。

圖11係將實施例3及比較例3之自基板中心朝半徑方向上之位置與反射率分布補正層的膜厚變化率之關係連同補正前之狀態一起顯示的圖表。

圖12係將實施例3及比較例3之自基板中心朝半徑方向上之位置與EUV波長區之光在Mo/Si多層反射膜表面的峰值反射率之面內分布的關係連同補正前之狀態一起顯示的

圖表。

圖13係將自基板中心朝半徑方向上之位置與實施例1-1、2及3之反射率分布補正層的膜厚變化率平均值之關係連同補正前之狀態一起顯示的圖表。

圖14係顯示膜厚分布滿足式(1)之反射率分布補正層自基板中心朝半徑方向上之位置與膜厚變化率之關係的圖表。

圖15係顯示實施例1-1、2、3及比較例1～3之自基板中心朝半徑方向上之位置與反射率分布補正層的膜厚變化率之關係的圖表。

圖16係組合圖14與圖15之圖表。

【實施方式】

用以實施發明之形態

[0024]以下參照圖式說明本發明。

圖1係顯示本發明EUVL用反射型光罩基底(以下，在本說明書中稱作「本發明EUVL用反射型光罩基底」)之1實施形態的概略截面圖。圖1中所示EUVL用反射型光罩基底1於基板11上依序形成有可反射EUV光之反射層12及可吸收EUV光之吸收層14。且於反射層12與吸收層14之間形成有於吸收層14形成圖案時用以保護反射層12的保護層13。

而，在本發明EUVL用反射型光罩基底中，於圖1所示之構成中僅基板11、反射層12及吸收層14為必要元件，保護層13為任意之構成元件。

以下，就EUVL用反射型光罩基底1的各構成元件加以

說明。

[0025]基板11必須滿足作為EUVL用反射型光罩基底用基板之特性。

所以，基板11以具有低熱膨脹係數($0\pm1.0\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 為佳，較宜為 $0\pm0.3\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，更宜為 $0\pm0.2\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，更宜為 $0\pm0.1\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，尤宜為 $0\pm0.05\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)且平滑性、平坦度及對光罩基底或圖案形成後之光罩洗淨等所使用的洗淨液之耐性優異者為佳。就基板11而言，具體上會使用具有低熱膨脹係數之玻璃例如 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系玻璃等，但不限於此，亦可使用析出 β 石英固溶體的結晶化玻璃、石英玻璃、矽或金屬等之基板。又，亦可於基板11上形成應力補正膜之類的膜。

為了在圖案形成後之光罩獲得高反射率及轉印精度，基板11宜具有 0.15nm rms 以下之平滑表面及 100nm 以下的平坦度。

基板11之大小及厚度等可依照光罩之設計值等適宜決定。在後述之實施例中係使用外形6英寸(152mm)四方形且厚度0.25英寸(6.35mm)的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系玻璃。

基板11之成膜面亦即形成反射層12之側的表面不存有缺陷為宜。但，即使存有缺陷，為了不因凹狀缺陷及/或凸狀缺陷而產生相位缺陷，宜使凹狀缺陷之深度及凸狀缺陷之高度在 2nm 以下，且該等凹狀缺陷及凸狀缺陷的半值寬在 60nm 以下為佳。

[0026]針對EUVL用反射型光罩基底之反射層12特別要求的特性為高EUV光線反射率。具體上，將EUV光之波長

區的光線以入射角度6度照射到反射層12表面時，此時的EUV波長區之光之峰值反射率(即波長13.5nm附近的光線反射率之極大值；以下在本說明書中稱作「EUV光之峰值反射率」)在60%以上為佳，在63%以上較佳，在65%以上更佳。又，即使在反射層12上設有保護層13之情況下，EUV光之峰值反射率亦以在60%以上為佳，在63%以上較佳，在65%以上更佳。入射角度6度係實施EUVL時EUV光對EUVL用反射型光罩基底的現行入射角度，但不限於此。隨著未來曝光圖案的微細化，而實施EUVL時的入射角度有所變更時，EUV光之峰值反射率係以與實施EUVL時之入射角度相同的入射角度下進行測定。

[0027]又，EUVL用反射型光罩基底之反射層12其上述EUV光之峰值反射率之面內均勻性的要求值即在其範圍(峰值反射率之最大值與最小值之差)內在0.18%以內，且宜為0.14%以內，較宜為0.10%以內，更宜為0.06%以內。

而，在反射層12上形成有保護層13時，EUV光之峰值反射率在該保護層13表面的面內均勻性的要求值即在其範圍(峰值反射率之最大值與最小值之差)內在0.18%以內，宜為0.14%以內，較宜為0.10%以內，更宜為0.06%以內。

[0028]又，EUVL用反射型光罩基底之反射層12對於EUV波長區之反射光之中心波長之面內均勻性的相關要求值即在其範圍(中心波長之最大值與最小值之差)內在0.06nm以內。而，在反射層12上形成有保護層13時，對於EUV波長區之反射光之中心波長在該保護層13表面的面內均勻性

的相關要求值即在其範圍(中心波長之最大值與最小值之差)內在0.06nm以內。

[0029]作為EUVL用反射型光罩基底之反射層，從可在EUV波長區達成高反射率的觀點而言，多廣泛使用使相對於EUV光呈現低折射率之層的低折射率層與相對於EUV光呈現高折射率之層的高折射率層交替積層數次而成之多層反射膜。此種多層反射膜通常係使用Mo/Si多層反射膜，而其係使作為低折射率層之鉬(Mo)層與作為高折射率層之矽(Si)層交替積層數次而成者。就多層反射膜的其他具體例而言，可舉如：使作為低折射率層之釤(Ru)層與作為高折射率層之矽(Si)層交替積層數次而成的Ru/Si多層反射膜；使作為低折射率層之鉬(Mo)層與作為高折射率層之鈹(Be)層交替積層數次而成的Mo/Be多層反射膜；以及使作為低折射率層之鉬(Mo)化合物層與作為高折射率層之矽(Si)化合物層交替積層數次而成的Mo化合物/Si化合物多層反射膜等。

又，多層反射膜亦可如日本特開2006-093454號記載之多層反射膜，為於低折射率層(Mo層)與高折射率層(Si層)之間形成有抗擴散層或膜應力緩和層等之中間層者。

[0030]構成多層反射膜之各層(低折射率層、高折射率層)的膜厚以及低折射率層及高折射率層的積層重複次數會依各層之構成材料及要達成之EUV光線反射率而有所不同，在Mo/Si多層反射膜的情況下，為了製出EUV光之峰值反射率在60%以上的反射層¹²，例如必須使膜厚2.5nm之Mo

層與膜厚4.5nm之Si層積層達重複單位數在30~60。

而，構成Mo/Si多層反射膜之各層(Mo層、Si層)係：(1)依前述波長分布之要求使各層膜厚分布在0.4~0.3%以內之均勻的膜厚分布；(2)Mo層及Si層的各膜厚係調整成可從後述 γ 比之調整獲得最大反射率的膜厚；(3)Mo層及Si層之合計膜厚(Bilayer)係調整成約7nm，以使EUV波長區之反射光之中心波長可成為約13.5nm。

[0031]而，構成多層反射膜之各層(低折射率層、高折射率層)使用磁控濺鍍法、離子束濺鍍法等濺鍍法來成膜成所期望的厚度即可。例如，使用離子束濺鍍法來形成Mo/Si多層反射膜時，宜使用Mo靶材作為靶材並使用Ar氣體(氣壓 1.3×10^{-2} Pa~ 2.7×10^{-2} Pa)作為濺鍍氣體，在離子加速電壓300~1500V、成膜速度1.8~18.0nm/min下將Mo層成膜成厚度2.5nm，接著使用Si靶材作為靶材並使用Ar氣體(氣壓 1.3×10^{-2} Pa~ 2.7×10^{-2} Pa)作為濺鍍氣體，在離子加速電壓300~1500V、成膜速度1.8~18.0nm/min下將Si層成膜成厚度4.5nm。以此為1周期，使Mo層及Si層積層30~60周期而成膜Mo/Si多層反射膜。

[0032]惟，為了滿足上述EUV光之峰值反射率之面內均勻性的要求值及EUV波長區之反射光之中心波長之面內均勻性的相關要求值，必須以不會在構成多層反射膜之各層(低折射率層、高折射率層)之膜厚產生面內分布的方式均勻地進行成膜。

[0033]為了使用磁控濺鍍法、離子束濺鍍法等濺鍍法將

構成多層反射膜之各層(低折射率層、高折射率層)成膜成均勻的膜厚，宜如圖2所示，使基板11以通過其中心O之軸(中心軸)30為中心旋轉，同時使濺鍍粒子20相對於基板11之法線H從斜角方向入射。其理由係因為藉由調節濺鍍粒子20相對於法線H的入射角度 α ，可使以濺鍍法成膜之各層膜厚均勻形成。

以下，在本說明書中，將圖2所示成膜順序稱為「旋轉成膜」。而，中心軸係通過基板中心之軸，如圖2所示之基板11，當基板形狀為圓形時，中心軸係通過圓形中心O之軸；當基板形狀為正方形或矩形時，則為通過正方形或矩形之對角線交點之軸。

而，上述為針對就1片基板實施成膜之方法所例示者，但不受此限，亦可對數片的基板同時實施成膜，即亦可實施所謂的枚葉式成膜方法。在該枚葉式成膜方法之下，除了基板以中心軸為中心的自轉，亦包含基板的公轉動作來賦予成膜條件為宜。

[0034]在成膜構成多層反射膜之各層(低折射率層、高折射率層)時，如圖2所示，藉由實施旋轉成膜並調節濺鍍粒子20相對於法線H的入射角度 α ，可均勻成膜以濺鍍法進行成膜的各層膜厚。

在後述之比較例1中則顯示，Mo/Si多層反射膜的各層有均勻地成膜達到滿足EUV波長區之反射光之中心波長之面內均勻性的相關要求值即在其範圍(中心波長之最大值與最小值之差)內滿足在0.06nm以內之程度。在比較例1中，

EUV波長區之反射光之中心波長的面內分布在0.04nm以內，有滿足EUV波長區之反射光之中心波長之面內均勻性的相關要求值即在其範圍內有滿足在0.06nm以內。而，上述EUV波長區之反射光之中心波長的面內分布(0.04nm以內)若以由Mo/Si多層膜之基本構成的Mo層及Si層該2層所構成之Bilayer之膜厚分布來表示，相當於 $0.04/13.53 \approx 0.3\%$ 。

[0035]然而，即使將Mo/Si多層反射膜的各層膜厚均勻成膜達到滿足EUV波長區之反射光之中心波長之面內均勻性的相關要求值即在其範圍內滿足在0.06nm以內的程度，還是可能於EUV光之峰值反射率產生超過要求值的面內分布。關於此點，則顯示在後述實施例中的補正前之結果(圖6、圖8、圖10、圖12、圖14、圖16)。

圖6、圖8、圖10、圖12、圖14、圖16中，在以虛線表示之補正前，EUV光之峰值反射率係呈現自基板中心朝該基板之外周部減低的面內分布。該EUV光之峰值反射率的面內分布超過0.6%，未滿足峰值反射率之面內均勻性的相關要求值即在其範圍(峰值反射率之最大值與最小值之差)內未滿足在專利文獻4中記載之發明於提出申請時之技術水準的0.6%以內。

[0036]在專利文獻4記載之發明中，係藉由令構成多層反射膜之各層(低折射率層、高折射率層)中之至少1層為自基板中心朝半徑方向設有膜厚分布的反射率分布補正層，來抑制上述EUV光之峰值反射率的面內分布，即EUV光之峰值反射率自基板中心朝該基板之外周部減低的面內分布。

因此，在反射率分布補正層中係設有EUV光之峰值反射率自基板中心朝該基板之外周部增高的膜厚分布。

本說明書之基板外周部係指用來評估如EUV光之峰值反射率或EUV波長區之反射光之中心波長等之多層反射膜之光學特性的區域(光學特性評估區)之外周部。例如在152mm四方形基板的情況下，光學特性評估區為142mm四方形區域。該142mm四方形區域的角部係位在自基板中心起朝半徑方向上距離100mm附近，因此基板的外周部即位在自基板中心起朝半徑方向上距離100mm附近。

在專利文獻4記載之發明中，為了抑制上述EUV光之峰值反射率的面內分布，而令構成多層反射膜之各層(低折射率層、高折射率層)中之至少1層為自基板中心朝半徑方向設有膜厚分布的反射率分布補正層，其係因為如圖3所示EUV光在多層反射膜表面的峰值反射率與該構成多層反射膜之各層(低折射率層、高折射率層)的膜厚具有關連性。

圖3係顯示構成Mo/Si多層反射膜之各層中，最上層的Si層膜厚與Mo/Si多層反射膜表面的EUV光之峰值反射率之關係的圖表。

如圖3所示，Mo/Si多層反射膜表面的EUV光之峰值反射率與Si層的膜厚具有關連性，並在極大值與極小值之間周期性地重複增減。圖3中係顯示出構成Mo/Si多層反射膜之各層中，最上層的Si層膜厚與Mo/Si多層反射膜表面的EUV光之峰值反射率的關係，而且Mo/Si多層反射膜表面的EUV光之峰值反射率與最上層以外的Si層膜厚也具有關連

性，並在極大值與極小值之間周期性地重複增減。又，Mo/Si多層反射膜表面的EUV光之峰值反射率與Mo層的膜厚也具有關連性，並在極大值與極小值之間周期性地重複增減。並且，與Si層及Mo層之合計膜厚也具有關連性，並在極大值與極小值之間周期性地重複增減。

又，在圖3係針對Mo/Si多層反射膜顯示出最上層的Si層膜厚與Mo/Si多層反射膜表面的EUV光之峰值反射率的關係，而不論是上述之低折射率層或高折射率層不同於Mo/Si多層反射膜的多層反射膜，或是在多層反射膜之低折射率層與高折射率層間形成有抗擴散層者，EUV光在多層反射膜表面的峰值反射率仍與該構成多層反射膜之各層(低折射率層、高折射率層)的膜厚具有關連性。

[0037]在專利文獻4記載之發明中，爲了抑制上述EUV光之峰值反射率的面內分布，即抑制EUV光之峰值反射率自基板中心朝該基板之外周部減低的面內分布，係令構成多層反射膜之各層(低折射率層、高折射率層)中之至少1層爲反射率分布補正層，而該反射率分布補正層係自基板中心朝半徑方向設有峰值反射率增高之膜厚分布(換言之，即峰值反射率自基板之外周部朝基板中心減低之膜厚分布)者。

而峰值反射率自基板中心朝半徑方向增高之膜厚分布係依照上述之峰值反射率在多層反射膜表面的面內分布與將成爲反射率分布補正層之層的上述膜厚關連性(當令Mo/Si多層反射膜最上層的Si層爲反射率分布補正層時即

爲圖3中所示之膜厚關連性)來設定即可。

[0038]在專利文獻4記載之發明中，爲了設置EUV光之峰值反射率自基板外周部朝基板中心減低的膜厚分布，係將反射率分布補正層在基板外周部的膜厚設爲EUV光之峰值反射率成爲極大值的膜厚附近，並且，在專利文獻4記載之發明的實施例1(本案發明之比較例1)中，係依照圖3將反射率分布補正層(Mo/Si多層反射膜最上層的Si層)在基板外周部的膜厚設爲4.5nm。

而以反射率分布補正層的膜厚朝向基板中心增加或減少的方式於半徑方向設置膜厚分布即可。

[0039]在專利文獻4記載之發明的比較例1(本案發明之補正前)中，如同前述，從圖6、圖8、圖10、圖12、圖14、圖16中所示之峰值反射率的面內分布導出的峰值反射率自基板中心朝外周部的下降量(相對於峰值反射率最大值的峰值反射率之下降量)約0.6%。

因此，以專利文獻4記載之發明來說，在圖3係以相對於峰值反射率極大值的峰值反射率之下降量爲約0.6%的方式來設定基板中心的膜厚，而專利文獻4記載之發明之實施例1(本案發明之比較例1)則係以Mo/Si多層反射膜最上層的Si層在基板外周部的膜厚爲4.5nm且Mo/Si多層反射膜最上層的Si層在基板中心的膜厚爲4.9nm的方式於半徑方向設置膜厚分布。如圖5、圖9、圖11之(補正後(比較例))表示，此膜厚分布在半徑方向上的膜厚變化率大致恆定。

[0040]然而，如專利文獻4記載之發明的實施例1(本案

發明之比較例1)所示，半徑方向上的膜厚變化率大致恆定時，無法滿足上述之本案發明的EUV光之峰值反射率之面內均勻性的要求值即在其範圍(峰值反射率之最大值與最小值之差)內無法滿足在0.18%以內。

針對此，本案發明係令構成多層反射膜之各層中至少1組彼此相鄰之低折射率層及高折射率層中之至少任1層為反射率分布補正層，且該反射率分布補正層自基板中心朝半徑方向具有滿足上述式(1)之膜厚分布，藉以滿足上述EUV光之峰值反射率之面內均勻性的要求值(0.18%以內)。

$$-0.011x^2+0.1x+100-\alpha \leq y \leq -0.011x^2+0.1x+100+\alpha \quad (1)$$

在此，式(1)中， x 係以相對值來表示自基板中心朝半徑方向上之位置，該相對值係以該基板之形成該反射層的成膜面的中心為0%且以該成膜面中離中心最遠之反射率測定位置(即外端)為100%。 y 係以變化率來表示該反射率分布補正層之膜厚變化量，該變化率係以該反射率分布補正層膜厚之最小值為0%且以最大值為100%。 α 為25，且宜為20，較宜為15，更宜為10。

[0041]如上述，本發明係令構成多層反射膜之各層中彼此相鄰之至少1組的低折射率層及高折射率層為反射率分布補正層，且該反射率分布補正層自基板中心朝半徑方向具有滿足上述式(1)之膜厚分布。換言之，令構成多層反射膜之至少1組Bilayer為自基板中心朝半徑方向之膜厚分布滿足上述式(1)的反射率分布補正層。

在此，滿足上述式(1)的反射率分布補正層之膜厚分布的達成手段並無特別限定，可藉由構成該反射率分布補正層之低折射率層的膜厚分布來達成，亦可藉由構成該反射率分布補正層之高折射率層的膜厚分布來達成，或可藉由構成該反射率分布補正層之低折射率層及高折射率層的合計膜厚分布來達成。

令構成多層反射膜之至少2組以上的Bilayer為反射率分布補正層時，構成反射率分布補正層的2組以上Bilayer自基板中心朝半徑方向上的膜厚分布之平均值會滿足上述式(1)。

[0042]而，為了在構成反射率分布補正層之低折射率層及/或高折射率層設置膜厚分布，在實施圖2所示之旋轉成膜時，適宜調節濺鍍粒子20相對於法線H的入射角度 α 即可。而，在後述之實施例中係將入射角度 α 在 $0^\circ \sim 60^\circ$ 之範圍內作調整以達成期望的膜厚分布，並確認到EUV光之峰值反射率的面內分布在0.18%以下。

[0043]惟，在Mo/Si多層反射膜的情況下，在構成Bilayer之Mo層及Si層中，宜藉由Si層之膜厚分布使反射率分布補正層之膜厚分布滿足上述式(1)。構成Mo/Si多層反射膜之各層的膜厚如上述之一構成例(Mo層(2.5nm)、Si層(4.5nm))所示，Si層比Mo層更厚。此乃是因為就用以提高EUV光之峰值反射率的 γ 比(Si層相對於周期長的比例)來說以這類的組合為佳。而且也因為膜厚較厚的Si層在成膜裝置之控制範圍下比較容易調整膜厚分布。

又，在Mo/Si多層反射膜中，令位在最上側的Bilayer為反射率分布補正層時，藉由構成該Bilayer之Si層的膜厚分布使反射率分布補正層之膜厚分布滿足上述式(1)時，因為Mo/Si多層反射膜中係在位於最上側之Si層設置膜厚分布，所以僅需在濺鍍處理之最終成膜時從其他Si層成膜時的濺鍍粒子之入射角度等條件作變更即可，因此具有成膜處理不易變煩雜之優點。

而，構成多層反射膜之各層中，構成反射率分布補正層的低折射率層及高折射率層為上述低折射率層(Mo層)與高折射率層(Si層)之膜厚一構成例((2.5nm)及(4.5nm))的例外。

[0044]可僅令構成多層反射膜的多組Bilayer中1組Bilayer為反射率分布補正層，亦可令2組以上之Bilayer為反射率分布補正層。惟，從下述理由可知，作為反射率分布補正層之Bilayer至多2組為佳。因為，作為反射率分布補正層之Bilayer一旦達3組以上，則相對於膜厚變化，反射率變化會變大而難以控制反射率分布補正。

[0045]而令構成多層反射膜的多組Bilayer中靠近多層反射膜表面的Bilayer層為其膜厚分布滿足式(1)之反射率分布補正層，EUV光在多層反射膜表面的峰值反射率比較會有大幅變化。因此，宜令自多層反射膜之最上層起算20組以內的Bilayer，即低折射率層及高折射率層的積層重複次數在20次以內的Bilayer為其膜厚分布滿足式(1)的反射率分布補正層，較宜令10組以內的Bilayer為其膜厚分布滿足式

(1)的反射率分布補正層，且更宜令5組以內的Bilayer為其膜厚分布滿足式(1)的反射率分布補正層。

而，在Mo/Si多層反射膜的情況下，Mo層及Si層的積層重複次數如上述為30~60。

[0046]保護層13係為了保護反射層12而設置，以使反射層12在利用蝕刻處理—具體為使用氯系氣體作為蝕刻氣體之乾式蝕刻處理—於吸收層14形成圖案時免受蝕刻處理之損傷。因此，就保護層13之材質，會選擇比較難受吸收層14之蝕刻處理影響亦即該蝕刻速度比吸收層14緩慢、而且不易因該蝕刻處理而受損壞的物質。

又，保護層13以保護層13本身亦為高EUV光線反射率為佳，以便即使在形成保護層13後也不至於損害反射層12的EUV光線反射率。

在本發明中，為了滿足上述條件，係形成Ru層或Ru化合物層作為保護層13。就Ru化合物層而言，以由RuB、RuNb及RuZr所構成之至少1種構成為佳。保護層14為Ru化合物層時，Ru之含有率宜在50at%以上，並以80at%以上且尤以90at%以上為佳。惟，保護層13為RuNb層時，保護層13中之Nb含有率以5~40at%為佳，尤以5~30at%為佳。

[0047]於反射層12上形成保護層13時，保護層13表面的表面粗度在0.5nm rms以下為佳。保護層13表面的表面粗度一大，形成於該保護層13上的吸收層14之表面粗度就會變大，而形成於該吸收層14的圖案之邊緣粗度會變大，進而使圖案的尺寸精度變差。隨著圖案愈微細，邊緣粗度的影

響就愈顯著，因此吸收層14表面必須呈平滑。

保護層13表面的表面粗度只要在0.5nm rms以下，則形成於該保護層13上的吸收層14表面便充分平滑，因此不會有受邊緣粗度影響而讓圖案尺寸精度惡化之虞。保護層13表面的表面粗度在0.4nm rms以下較佳，在0.3nm rms以下更佳。

[0048]於反射層12上形成保護層13時，基於提高EUV光線反射率且可獲得耐蝕刻特性之理由，保護層13之厚度以1~10nm為佳。保護層13之厚度以1~5nm較佳，2~4nm更佳。

又，於反射層(多層反射膜)12上形成保護層13時，會於構成多層反射膜之各層(低折射率層及高折射率層)及保護層中至少1層，自前述基板中心朝半徑方向設置上述膜厚分布。因此，可僅於作為保護層13而形成的Ru層或Ru化合物層設置上述膜厚分布，亦可於Ru層或Ru化合物層及構成多層反射膜之各層(低折射率層及高折射率層)兩者設置上述膜厚分布。

惟，在反射層12為Mo/Si多層反射膜的情況下，為了提高EUV光線反射率，宜使Si層的膜厚大於作為保護層13而形成的Ru層或Ru化合物層的膜厚，因此在反射層(Mo/Si多層反射膜)12上形成保護層13時，宜在構成Mo/Si多層反射膜之Si層也設置膜厚分布。

[0049]於反射層12上形成保護層13時，保護層13係使用磁控濺鍍法、離子束濺鍍法等濺鍍法。

在此，使用離子束濺鍍法來形成Ru層作為保護層13時，以Ru靶材作為靶材並使其在含有氦(He)、氩(Ar)、氖(Ne)、氪(Kr)、氙(Xe)中之至少一者的惰性氣體環境中放電即可。具體上，在以下條件下實施離子束濺鍍即可。

濺鍍氣體：Ar(氣壓 1.3×10^{-2} Pa～ 2.7×10^{-2} Pa)

離子加速電壓：300～1500V

成膜速度：1.8～18.0nm/min

此外，使用Ar以外之惰性氣體時亦設為上述氣壓。

[0050]而，本發明EUVL用附反射層之基板為本發明EUVL用反射型光罩基底形成吸收層前的狀態，即為圖1所示之EUVL用反射型光罩基底1去除吸收層14的結構。本發明EUVL用附反射層之基板係構成EUVL用反射型光罩基底之前驅物者。此外，本發明EUVL用附反射層之基板不限於EUVL用光罩基底之前驅物，可全面性想成包含具有可反射EUV光之功能的光學基板。

本發明EUVL用附反射層之基板，其構成多層反射膜之至少1組Bilayer為自基板中心朝半徑方向之膜厚分布滿足上述式(1)的反射率分布補正層。

此外，於反射層上形成有保護層時，構成多層反射膜之至少1組Bilayer為自基板中心朝半徑方向之膜厚分布滿足上述式(1)的反射率分布補正層。

[0051]針對吸收層14特別要求的特性為EUV光線反射率極低此點。具體而言，當EUV光之波長區的光線照射至吸收層14表面時，在波長13.5nm附近的最大光線反射率在

0.5%以下為佳，在0.1%以下較佳。

為了達成上述特性，以高EUV光吸收係數的材料製成之構成為佳，且以至少含有Ta及N之層為佳。

此外，只要是至少含有Ta及N之層，在容易形成結晶狀態為非晶質之膜此點上亦相當理想。

作為含有Ta及N之層，宜使用選自於由TaN、TaNH、TaBN、TaGaN、TaGeN、TaSiN、TaBSiN及PdTaN所構成群組中之任一者。該等吸收層之適宜組成列舉一例顯示如下。

[0052] TaN層

Ta之含有率：宜為30~90at%，較宜為40~80at%，更宜為40~70at%，尤宜為50~70at%

N之含有率：宜為10~70at%，較宜為20~60at%，更宜為30~60at%，尤宜為30~50at%

[0053] TaNH層

Ta及N之合計含有率：宜為50~99.9at%，較宜為90~98at%，更宜為95~98at%

H之含有率：宜為0.1~50at%，較宜為2~10at%，更宜為2~5at%

Ta與N之組成比(Ta:N)：宜為9:1~3:7，較宜為7:3~4:6，更宜為7:3~5:5

[0054] TaBN層

Ta及N之合計含有率：宜為75~95at%，較宜為85~95at%，更宜為90~95at%

B之含有率：宜為5~25at%，較宜為5~15at%，更宜為

5~10at%

Ta與N之組成比(Ta:N)：宜為9:1~3:7，較宜為7:3~4:6，更宜為7:3~5:5

[0055] TaBSiN層

B之含有率：在1at%以上且小於5at%，宜為1~4.5at%，較宜為1.5~4at%

Si之含有率：1~25at%，宜為1~20at%，較宜為2~12at%

Ta與N之組成比(Ta:N)：8:1~1:1

Ta之含有率：宜為50~90at%，較宜為60~80at%

N之含有率：宜為5~30at%，較宜為10~25at%

[0056] PdTaN層

Ta及N之合計含有率：宜為30~80at%，較宜為30~75at%，更宜為30~70at%

Pd之含有率：宜為20~70at%，較宜為25~70at%，更宜為30~70at%

Ta與N之組成比(Ta:N)：宜為1:7~3:1，較宜為1:3~3:1，更宜為3:5~3:1

[0057] 吸收層14表面如同上述，其表面粗度一大，形成於吸收層14的圖案邊緣粗度就會變大，進而使圖案尺寸精度變差。隨著圖案愈微細，邊緣粗度的影響就愈顯著，因此要求吸收層14表面須具有平滑性。

形成至少含有Ta及N之層作為吸收層14時，其結晶狀態為非晶質，且表面平滑性優異。具體上，形成TaN層作為吸

收層14時，吸收層14表面的表面粗度在0.5nm rms以下。

吸收層14表面之表面粗度只要在0.5nm rms以下，吸收層14表面便充分平滑，因此不會有受邊緣粗度影響而讓圖案尺寸精度惡化之虞。吸收層14表面之表面粗度在0.4nm rms以下較佳，在0.3nm rms以下更佳。

[0058]藉由吸收層14為至少含有Ta及N之層，則使用氯系氣體作為蝕刻氣體實施乾式蝕刻時的蝕刻速度相當快速，而且與保護層13之蝕刻選擇比顯示在10以上。在本說明書中，蝕刻選擇比可使用下述式計算。

蝕刻選擇比=(吸收層14之蝕刻速度)/(保護層13之蝕刻速度)

蝕刻選擇比在10以上為佳，在11以上更佳，在12以上尤佳。

[0059]吸收層14之膜厚在5nm以上為佳，在20nm以上較佳，在30nm以上更佳，在50nm以上尤佳。

另一方面，吸收層14之膜厚一旦太大，形成於該吸收層14的圖案精度便有降低之虞，因此在100nm以下為佳，在90nm以下較佳，在80nm以下更佳。

[0060]吸收層14可使用周知的成膜方法，如磁控濺鍍法或離子束濺鍍法之濺鍍法等。

形成TaN層作為吸收層14時，在使用磁控濺鍍法的情況下可使用Ta靶材，在以Ar稀釋過的氮(N₂)氣環境中使靶材放電，藉此形成TaN層。

[0061]為了以上述例示之方法形成作為吸收層14的

TaN層，具體而言在以下成膜條件下實施即可。

濺鍍氣體：Ar與N₂之混合氣體(N₂氣體濃度3～80vol%，宜為5～30vol%，較宜為8～15vol%；氣壓 0.5×10^{-1} Pa～ 10×10^{-1} Pa，宜為 0.5×10^{-1} Pa～ 5×10^{-1} Pa，較宜為 0.5×10^{-1} Pa～ 3×10^{-1} Pa)。

投入電力(就各靶材)：30～1000W，宜為50～750W，較宜為80～500W

成膜速度：2.0～60nm/min，宜為3.5～45nm/min，較宜為5～30nm/min

[0062]而，本發明EUVL用反射型光罩基底亦可具有圖1中所示之構成(即，基板11、反射層12、保護層13及吸收層14)以外的構成元件。

圖4係顯示本發明EUVL用反射型光罩基底之另一實施形態的概略截面圖。

在圖4所示之EUVL用反射型光罩基底1'中，於吸收層14上形成有低反射層15，該低反射層15對於檢測光罩圖案所使用之檢測光呈現低反射。

[0063]以本發明EUVL用反射型光罩基底製作EUVL用反射型光罩時，於吸收層形成圖案後會檢測該圖案是否有依設計形成。在該光罩圖案之檢測中，就檢測光而言通常係採用使用257nm之光的檢測機。亦即，藉由該257nm左右之光的反射率之差進行檢測，具體上係藉由吸收層14因圖案形成被除去而露出之面與未因圖案形成被除去而殘留之吸收層14表面的反射率之差來進行檢測。在此，前者為保

護層13表面，在反射層12上未形成保護層13時則為反射層12表面(具體上為Mo/Si多層反射膜最上層的Si膜表面)。

因此，對於257nm左右的檢測光波長，保護層13表面(或反射層12表面)與吸收層14表面之反射率之差若小，有時檢測時的對比會變差而無法進行正確的檢測。

[0064] 上述構成的吸收層14的EUV光線反射率極低，具有就EUVL用反射型光罩基底之吸收層而言相當優異的特性，但就檢測光波長來看，光線反射率尚稱不上夠低。結果，恐有在檢測光波長下吸收層14表面之反射率與反射層12表面(或保護層13表面)之反射率之差變小而無法充分獲得檢測時的對比之虞。一旦無法充分獲得檢測時的對比，在光罩檢測中便可能無法充分判斷圖案的缺陷，而無法進行正確的缺陷檢測。

如圖4所示之EUVL用反射型光罩基底1¹，藉由於吸收層14上形成低反射層15，可使檢測時的對比變佳。換言之，在檢測光波長下的光線反射率會變得極低。在此目的下形成的低反射層15在照射到檢測光之波長區(257nm附近)的光線時，該檢測光波長的最大光線反射率在15%以下為佳，在10%以下較佳，在5%以下更佳。

檢測光波長在低反射層15的光線反射率只要在15%以下，該檢測時的對比即佳。具體上，檢測光波長在保護層13表面(或反射層12表面)的反射光與檢測光波長在低反射層15表面的反射光之對比在40%以上。

[0065] 在本說明書中，對比係使用下述式求出。

$$\text{對比}(\%) = ((R_2 - R_1) / (R_2 + R_1)) \times 100$$

在此，檢測光波長下的 R_2 係在保護層13表面(或反射層12表面)的反射率， R_1 係在低反射層15表面的反射率。此外，上述 R_1 及 R_2 係在圖4顯示之EUVL用反射型光罩基底1'之吸收層14及低反射層15形成有圖案之狀態下進行測定。上述 R_2 係在因圖案形成除去吸收層14及低反射層15後露出在外部之保護層13表面(或反射層12表面)所測得之值， R_1 係在未被圖案形成除去而殘留之低反射層15表面所測得之值。

在本發明中，以上述式表示之對比在45%以上較佳，在60%以上更佳，在70%以上尤佳。

[0066] 為了達成上述特性，低反射層15宜以檢測光波長之折射率低於吸收層14的材料構成，且其結晶狀態為非晶質。

作為上述低反射層15之具體例，可列舉以下述原子比率含有Ta、氧(O)及氮(N)者(低反射層(TaON))。

Ta之含有率為20～80at%，宜為20～70at%，較宜為20～60at%

O及N之合計含有率為20～80at%，宜為30～80at%，較宜為40～80at%

O與N之組成(O：N)為20：1～1：20，宜為18：1～1：18，較宜為15：1～1：15

[0067] 低反射層(TaON)依照上述構成，其結晶狀態為非晶質，且其表面具有優異的平滑性。具體上，低反射層(TaON)表面之表面粗度在0.5nm rms以下。

如上述，爲了防止圖案尺寸精度受邊緣粗度影響而惡化，吸收層14表面必須呈平滑。因爲低反射層15係形成在吸收層14上，故基於相同理由，要求其表面必須呈平滑。

低反射層15表面之表面粗度只要在0.5nm rms以下，低反射層15表面便充分平滑，因此沒有圖案尺寸精度受邊緣粗度影響而惡化之虞。低反射層15表面之表面粗度在0.4nm rms以下較佳，在0.3nm rms以下更佳。

[0068] 於吸收層14上形成低反射層15時，吸收層14與低反射層15之合計厚度在20~130nm爲佳。又，低反射層15之厚度一旦大於吸收層14之厚度，在吸收層14的EUV光吸收特性便有降低之虞，因此低反射層15之厚度宜小於吸收層14之厚度。所以，低反射層15之厚度在5~30nm爲佳，在10~20nm較佳。

[0069] 上述構成的低反射層(TaON)可在經含有氦(He)、氩(Ar)、氖(Ne)、氪(Kr)、氙(Xe)中至少一者之惰性氣體稀釋過的氧(O₂)及氮(N₂)氣環境中，藉由使用Ta靶材之濺鍍法例如磁控濺鍍法或離子束濺鍍法形成。或者，可在經含有氦(He)、氩(Ar)、氖(Ne)、氪(Kr)、氙(Xe)中至少一者之惰性氣體稀釋過的氮(N₂)氣環境中，使Ta靶材放電而形成含有Ta及N之膜後，藉由例如使其暴露在氧電漿中或照射使用氧之離子束使所形成之膜氧化，而製出上述構成之低反射層(TaON)。

[0070] 爲了以上述方法形成低反射層(TaON)，具體上在以下成膜條件下實施即可。

濺鍍氣體：Ar與O₂與N₂的混合氣體(O₂氣體濃度5～80vol%且N₂氣體濃度5～75vol%，宜為O₂氣體濃度6～70vol%且N₂氣體濃度6～35vol%，較宜為O₂氣體濃度10～30vol%且N₂氣體濃度10～30vol%；Ar氣體濃度5～90vol%、宜為10～88vol%、較宜為20～80vol%；氣壓 1.0×10^{-1} Pa～ 50×10^{-1} Pa、宜為 1.0×10^{-1} Pa～ 40×10^{-1} Pa、較宜為 1.0×10^{-1} Pa～ 30×10^{-1} Pa)。

投入電力：30～1000W，宜為50～750W，較宜為80～500W

成膜速度：0.1～50nm/min，宜為0.2～45nm/min，較宜為0.2～30nm/min

此外，使用Ar以外之惰性氣體時，其惰性氣體之濃度係設在與上述Ar氣濃度相同的濃度範圍內。又，使用多種惰性氣體時，係將惰性氣體之合計濃度設在與上述Ar氣體濃度相同的濃度範圍內。

[0071]如圖4顯示之EUVL用反射型光罩基底1'，以在吸收層14上形成低反射層15之構成為佳，此乃因為圖案之檢測光波長與EUV光之波長不同所致。因此，當使用EUV光(13.5nm附近)作為圖案之檢測光時，認為係無須於吸收層14上形成低反射層15。檢測光之波長有隨著圖案尺寸變小而頻移至短波長側之傾向，而未來認為會頻移至193nm，甚至是13.5nm。又，當檢測光之波長為193nm時，有時會不需要於吸收層14上形成低反射層15。進而，當檢測光之波長為13.5nm時，仍認為無須於吸收層14上形成低反射層15。

[0072] 又，本發明EUVL用反射型光罩基底除反射層12、保護層13、吸收層14、低反射層15以外，亦可具有在EUVL用反射型光罩基底之領域中為公知的功能膜。作為上述功能膜之具體例，可舉如日本特表2003-501823號公報中記載，為了促使基板之靜電夾持而施於基板背面側的導電性塗膜。在此，基板背面係指在圖1之基板11中，與形成有反射層12之側為相反之側的面。在此目的下施於基板背面的導電性塗膜為了使片電阻在 $100\Omega/\square$ 以下，會選擇構成材料之電傳導率與厚度。作為導電性塗膜之構成材料，可廣泛地從公知文獻中所記載物作選擇。例如，可適用日本特表2003-501823號公報中記載之導電性(高介電常數)的塗膜，具體上係由矽、TiN、鋁、鉻、TaSi所構成之塗膜。導電性塗膜之厚度例如為 $10\sim 1000\text{nm}$ 。

導電性塗膜可使用公知的成膜方法例如磁控濺鍍法、離子束濺鍍法等之濺鍍法、CVD法、真空蒸鍍法、電鍍法形成。

[0073] 本發明EUVL用反射型光罩基底，其構成多層反射膜之至少1組Bilayer為自基板中心朝半徑方向之膜厚分布滿足上述式(1)的反射率分布補正層。

而，當反射層上形成有保護層時，構成多層反射膜之至少1組Bilayer為自基板中心朝半徑方向之膜厚分布滿足上述式(1)的反射率分布補正層。

[0074] 藉由至少將本發明EUVL用反射型光罩基底之吸收層(吸收層上形成有低反射層時為吸收層及低反射層)圖

案化，可獲得EUVL用反射型光罩。吸收層(吸收層上形成有低反射層時為吸收層及低反射層)之圖案化方法並無特別限定，例如可採用在吸收層(吸收層上形成有低反射層時為吸收層及低反射層)上塗佈光阻劑形成光阻劑圖案，並以此為光罩將吸收層(吸收層上形成有低反射層時為吸收層及低反射層)予以蝕刻之方法。光阻劑之材料或光阻劑圖案描繪法考慮吸收層(吸收層上形成有低反射層時為吸收層及低反射層)之材質等適當選擇即可。作為吸收層(吸收層上形成有低反射層時為吸收層及低反射層)之蝕刻方法，可採用使用氯系氣體作為蝕刻氣體的乾式蝕刻。將吸收層(吸收層上形成有低反射層時為吸收層及低反射層)圖案化以後，利用剝離液剝離光阻劑，藉此可獲得EUVL用反射型光罩。

實施例

[0075]以下，以實施例進一步說明本發明。

在本實施例中製作EUVL用附反射層之基板。該EUVL用附反射層之基板為圖1顯示之光罩基底1除去吸收層14的結構。

(參考例1、補正前)

作為成膜用基板11，使用 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系玻璃基板(外形6英寸(152mm)四方形、厚度6.35mm)。該玻璃基板之熱膨脹率為 $0.05 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，楊氏模數為67GPa，蒲松比為0.17，比剛性為 $3.07 \times 10^7 \text{m}^2/\text{s}^2$ 。藉由研磨將該玻璃基板形成為rms在0.15nm以下之平滑表面及100nm以下的平坦度。

[0076]於基板11的背面側使用磁控濺鍍法成膜厚度

100nm之Cr膜，藉此施予片電阻 $100\Omega/\square$ 之導電性塗膜(未圖示)。

使用以上述順序形成之Cr膜將基板11(外形6英寸(152mm)四方形、厚度6.35mm)固定於呈平板形狀的一般靜電夾，並使用離子束濺鍍法於該基板11之表面上實施圖2顯示之旋轉成膜，將Mo膜及Si膜交替成膜之步驟重複40周期，藉此形成合計膜厚 $280\text{nm}((2.5\text{nm}+4.5\text{nm})\times40)$ 之Mo/Si多層反射膜(反射層12)。此外，Mo/Si多層反射膜之最上層為Si膜。Mo/Si多層反射膜係形成在基板11表面的152mm四方形區域。

[0077] Mo膜及Si膜之成膜條件如下。

Mo膜之成膜條件

靶材：Mo靶材

濺鍍氣體：Ar與H₂之混合氣體(H₂氣體濃度3vol%，Ar氣體濃度97vol%，氣壓0.02Pa)

電壓：700V

成膜速度：3.84nm/min

膜厚：2.5nm

Si膜之成膜條件

靶材：Si靶材(摻雜硼)

濺鍍氣體：Ar與H₂之混合氣體(H₂氣體濃度3vol%，Ar氣體濃度97vol%，氣壓0.02Pa)

電壓：700V

成膜速度：4.62nm/min

膜厚：4.5nm

[0078] 於圖5(補正前)顯示以上述順序形成之Mo/Si多層反射膜之位在最上側的Bilayer自基板中心朝半徑方向的膜厚變化率。圖5中，係以相對值表示自基板中心朝半徑方向上之位置，該相對值係令基板之形成Mo/Si多層反射膜的成膜面中心(以下稱「基板中心」)為0%，且令基板之成膜面中離中心最遠之反射率測定位置(即外端)(以下稱「基板外端」)為100%。在此，係令當反射率評估區設為142mm四方形時自基板中心起離半徑100mm的位置為100%。膜厚變化率係以自基板外端之膜厚起的膜厚變化率表示。膜厚變化率在有膜厚變化的情況下係設為相對性的膜厚變化率，即令反射分布補正層膜厚之最小值為0%且膜厚之最大值為100%。

如圖5之補正前(虛線)顯示，Mo/Si多層反射膜之位在最上側的Bilayer之膜厚為恆定。

[0079] 圖6(補正前)顯示對以上述順序形成之Mo/Si多層反射膜表面在入射角6度下照射EUV光時EUV波長區之反射光之峰值反射率的面內分布。

如圖6之補正前(虛線)所示，EUV光之峰值反射率係呈現自基板中心朝該基板外周部減低的面內分布。EUV光之峰值反射率的面內分布超過0.18%，未滿足EUV光之峰值反射率之面內均勻性的相關要求值即在其範圍(中心波長之最大值與最小值之差)內未滿足在0.18%以內。

[0080](比較例1)

本比較例係以與專利文獻4之實施例1同樣的順序，在Mo/Si多層反射膜最上層之Si層設置半徑方向之膜厚分布，除此以外以與參考例1同樣的順序於基板11上形成Mo/Si多層反射膜作為反射層2。具體如下。

令參考例1中EUV光之峰值反射率最低的基板外周部之反射率分布補正層(Si層)膜厚為圖3中EUV光之峰值反射率成為極大值的膜厚附近之(4.49nm)。另一方面，比較例1中峰值反射率最高的基板中心，則設成與EUV光之峰值反射率自基板中心朝外周部之下降量(約0.6%)相對應的膜厚(4.85nm)。

於圖5(補正後(比較例))以與參考例1同樣方式顯示位在Mo/Si多層反射膜最上側的Bilayer之自基板中心朝半徑方向的膜厚變化率。而，圖5(補正前)為參考例1之膜厚變化率。

如圖5(補正後(比較例))所示，半徑方向上的膜厚變化率大致恆定。

於圖6(補正後(比較例))以與參考例1同樣方式顯示EUV波長區之峰值反射率的面內分布。而，圖6(補正前)為參考例1之峰值反射率面內分布。

如圖6(補正後(比較例))顯示，係呈現至基板中心與基板外周部之中間附近EUV光之峰值反射率係逐漸增高，之後，自該中間附近起至基板外周部該峰值反射率又逐漸減低的面內分布。EUV光之峰值反射率的面內分布超過0.18%，未滿足EUV光之峰值反射率之面內均勻性的相關要求值。

[0081](實施例1-1)

本實施例係令位在Mo/Si多層反射膜最上側的Bilayer為自基板中心朝半徑方向之膜厚分布滿足上述式(1)的反射率分布補正層。因此，係在構成反射率分布補正層之Si層設置膜厚分布。

於圖5(補正後(實施例))以與參考例1同樣方式顯示位在Mo/Si多層反射膜最上側的Bilayer之自基板中心朝半徑方向的膜厚變化率。

圖5之(補正後(實施例))顯示的半徑方向之膜厚變化其近似式為下述式所示關係。

$$y = -0.0101x^2 + 0.04x + 100$$

於圖6(補正後(實施例))以與參考例1同樣方式顯示EUV波長區之峰值反射率的面內分布。

如圖6(補正後(實施例))顯示，EUV光之峰值反射率為恆定，不存在面內分布。

[0082](實施例1-2)

與實施例1-1同樣地，令位在Mo/Si多層反射膜最上側的Bilayer為自基板中心朝半徑方向之膜厚分布滿足上述式(1)的反射率分布補正層。惟，係於構成反射率分布補正層之Mo層設置膜厚分布。

於圖7(補正後(僅Mo))以與參考例1同樣方式顯示位在Mo/Si多層反射膜最上側的Bilayer之自基板中心朝半徑方向的膜厚變化率。而，圖7(補正前)為參考例1之膜厚變化率。

圖7之(補正後(僅Mo))顯示之半徑方向的膜厚變化其近似式為下述式所示關係。

$$y = -0.0114x^2 + 0.16x + 100$$

於圖8(補正後(僅Mo))以與參考例1同樣方式顯示EUV波長區之峰值反射率的面內分布。而，圖8(補正前)為參考例1之峰值反射率面內分布。

如圖8(補正後(僅Mo))顯示，係呈現EUV光之峰值反射率自基板中心朝該基板外周部減低之面內分布，且EUV光之峰值反射率的面內分布在0.18%以下，有滿足EUV光之峰值反射率之面內均勻性的相關要求值。

[0083](實施例1-3)

與實施例1-1同樣地，令位在Mo/Si多層反射膜最上側的Bilayer為自基板中心朝半徑方向之膜厚分布滿足上述式(1)的反射率分布補正層。惟，係於構成反射率分布補正層之Mo層及Si層該兩者設置膜厚分布。

於圖7(補正後(Si與Mo))以與參考例1同樣方式顯示位在Mo/Si多層反射膜最上側的Bilayer之自基板中心朝半徑方向的膜厚變化率。

於圖7之(補正後(Si與Mo))顯示之半徑方向的膜厚變化其近似式為下述式所示關係。

$$y = -0.0106x^2 + 0.08x + 100$$

於圖8(補正後(Si與Mo))以與參考例同樣的方式顯示EUV波長區之峰值反射率的面內分布。

如圖8(補正後(Si與Mo))顯示，係呈現EUV光之峰值反

射率自基板中心朝該基板外周部減低的面內分布，且EUV光之峰值反射率的面內分布在0.18%以下，有滿足EUV光之峰值反射率之面內均勻性的相關要求值。

[0084](比較例2)

本比較例係令自Mo/Si多層反射膜之最上層起算低折
射率層(Mo層)及高折射率層(Si層)的積層重複次數為第3次
的Si層(亦即由上數來第3層的Si層)為半徑方向上設置膜厚
分布之Si層，除此以外實施與比較例1同樣的順序。

於圖9(補正後(比較例))以與參考例1同樣方式顯示自
Mo/Si多層反射膜上側數來第3對之Bilayer之自基板中心朝
半徑方向的膜厚變化率。而，圖9(補正前)為參考例1之膜厚
變化率。

如圖9(補正後(比較例))所示，半徑方向上的膜厚變化
率大致恆定。

於圖10(補正後(比較例))以與參考例1同樣方式顯示
EUV波長區之峰值反射率的面內分布。而，圖10(補正前)
為參考例1之峰值反射率面內分布。

如圖10(補正後(比較例))顯示，係呈現至基板中心與基
板外周部之中間附近EUV光之峰值反射率逐漸增高，之後，
自該中間附近起至基板外周部該峰值反射率又逐漸減低的
面內分布。即呈現EUV光之峰值反射率自基板中心朝該基
板外周部減低的面內分布。EUV光之峰值反射率的面內分
布超過0.18%，未滿足EUV光之峰值反射率之面內均勻性的
相關要求值。

[0085](實施例2)

本實施例係令自Mo/Si多層反射膜上側數來第3對之Bilayer為自基板中心朝半徑方向之膜厚分布滿足上述式(1)的反射率分布補正層。因此，係於構成反射率分布補正層之Si層設置膜厚分布。

於圖9(補正後(實施例))以與參考例1同樣方式顯示自Mo/Si多層反射膜上側數來第3對之Bilayer之自基板中心朝半徑方向的膜厚變化率。

於圖9之(補正後(實施例))顯示之半徑方向的膜厚變化其近似式為下述式所示關係。

$$y = -0.0115x^2 + 0.19x + 100$$

於圖10(補正後(實施例))以與參考例1同樣方式顯示EUV波長區之峰值反射率的面內分布。

如圖10(補正後(實施例))顯示，EUV光之峰值反射率為恆定，不存在面內分布。

[0086](比較例3)

本比較例係令Mo/Si多層反射膜最上層之Si層與低折
射率層(Mo層)及高折
射率層(Si層)的積層重複次數為第2次的Si層(亦即由上數來第2層之Si層)之該二層為半徑方向上設置膜厚分布的Si層，除此以外實施與比較例1同樣的順序。

於圖11(補正後(比較例))顯示依照與參考例1同樣的順序，自Mo/Si多層反射膜上側數來第1對及第2對之Bilayer之自基板中心朝半徑方向的膜厚變化率之平均值。而，圖

11(補正前)為參考例1之膜厚變化率。

如圖11(補正後(比較例))顯示，半徑方向上的膜厚變化率大致恆定。

於圖12(補正後(比較例))以與參考例1同樣方式顯示EUV波長區之峰值反射率的面內分布。而，圖12(補正前)為參考例1之峰值反射率的面內分布。

如圖12(補正後(比較例))顯示，係呈現至基板中心與基板外周部之中間附近EUV光之峰值反射率逐漸增高，之後，自該中間附近起至基板外周部該峰值反射率又逐漸減低的面內分布。EUV光之峰值反射率的面內分布超過0.18%，未滿足EUV光之峰值反射率之面內均勻性的相關要求值。

[0087](實施例3)

本實施例係令自Mo/Si多層反射膜上側數來第1對及第2對之Bilayer為自基板中心朝半徑方向之膜厚分布滿足上述式(1)的反射率分布補正層。因此，係於構成反射率分布補正層之Si層設置膜厚分布。

於圖11(補正後(實施例))以與參考例1同樣方式顯示自Mo/Si多層反射膜上側數來第1對及第2對之Bilayer之自基板中心朝半徑方向的膜厚變化率之平均值。

圖11之(補正後(實施例))顯示之半徑方向的膜厚變化其近似式為下述式所示關係。

$$y = -0.0106x^2 + 0.08x + 100$$

於圖12(補正後(實施例))以與參考例1同樣方式EUV波長區之峰值反射率的面內分布。

如圖12(補正後(實施例))顯示，EUV光之峰值反射率為恆定，不存在面內分布。

[0088] 圖13係將自基板中心朝半徑方向上的位置與實施例1-1、2及3之反射率分布補正層的膜厚變化率之平均值的關係連同補正前之狀態一起顯示的圖表。

如將圖13所示反射率分布補正層的膜厚變化率帶入二次式，即成下述式。而， $x=0$ 且 $y=100$ ，且以成爲 $x=0$ 且 $y=100$ 之條件下求得下述式。

$$y = -0.011x^2 + 0.1x + 100$$

進而，對於上述式中以最佳方式補正反射率分布的膜厚變化率，反映可獲得良好分布之範圍者爲下述式(1)。

$$-0.011x^2 + 0.1x + 100 - \alpha \leq y \leq -0.011x^2 + 0.1x + 100 + \alpha \quad (1)$$

如上述，式(1)中之 α 爲25。

於圖14顯示在膜厚分布滿足式(1)之反射率分布補正層，自基板中心朝半徑方向之位置與膜厚變化率的關係。

[0089] 圖15係顯示實施例1-1、2、3及比較例1～3中，自基板中心朝半徑方向之位置與反射率分布補正層的膜厚變化率之關係的圖表。而，關於比較例1～3，係顯示該等比較例之反射率分布補正層的膜厚變化率之平均值。圖16爲組合圖14與圖15之圖表。

【符號說明】

[0090]1、1'	EUV光罩基底	13…保護層
11…基板		14…吸收層
12…反射層(Mo/Si多層反射膜)		15…低反射層

20…濺鍍粒子

30…中心軸

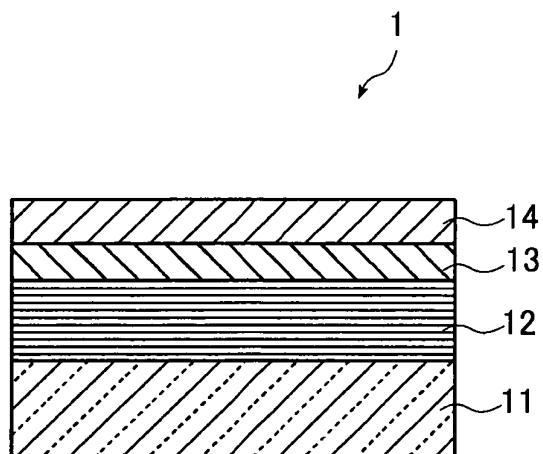
圖式
1/8

圖1

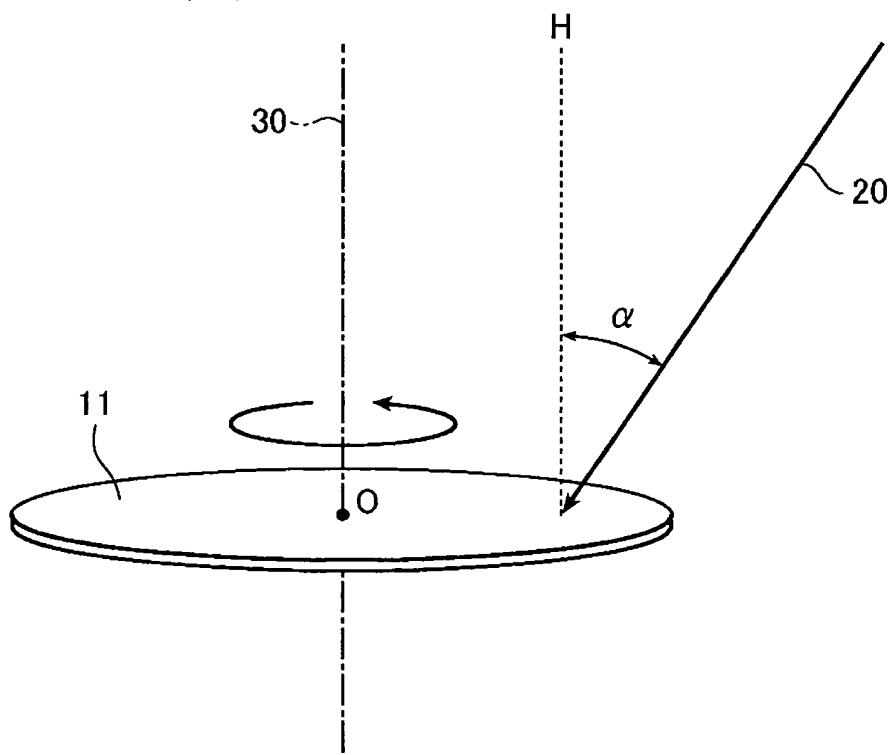


圖2

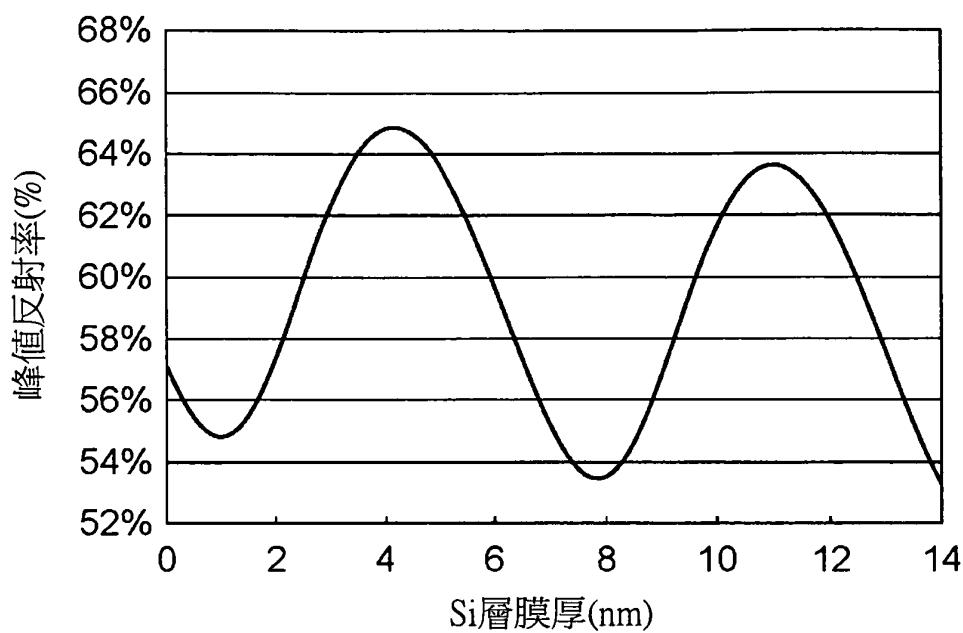


圖3

1'

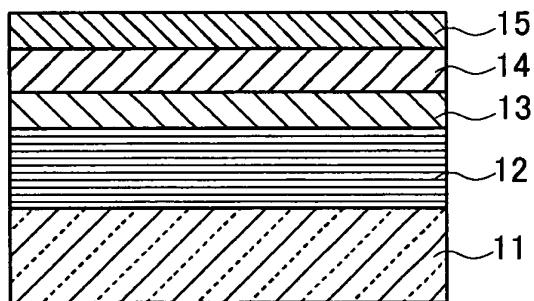


圖4

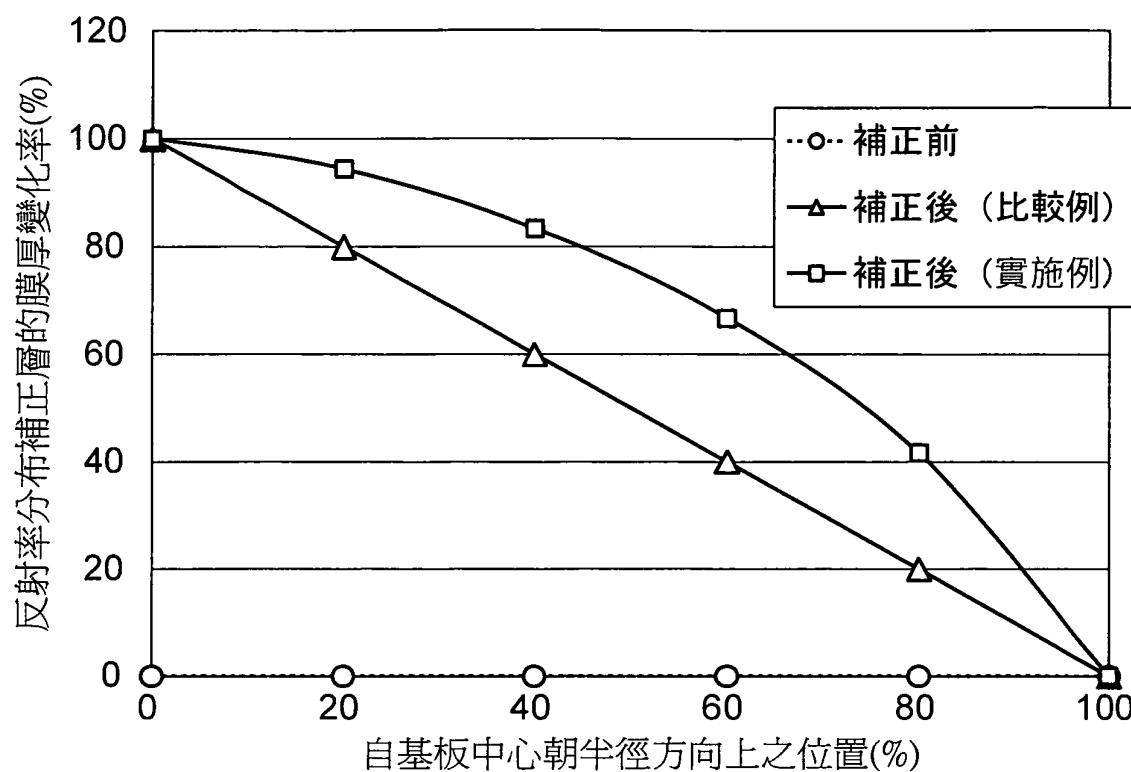


圖5

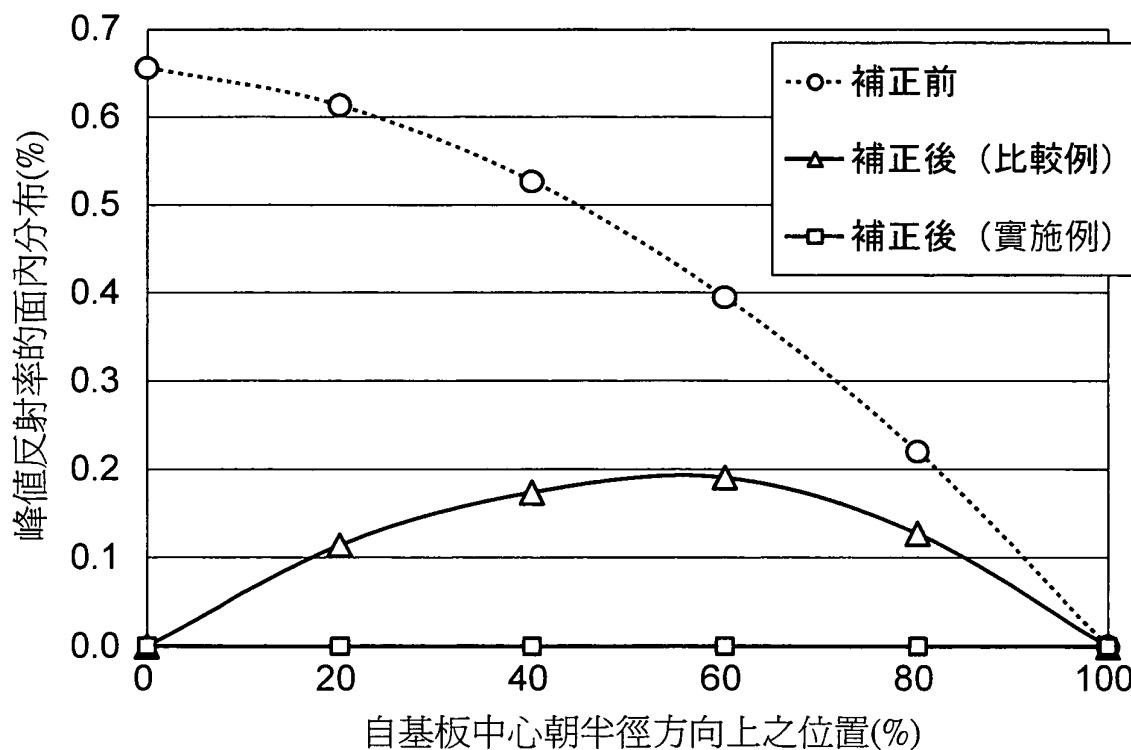


圖6

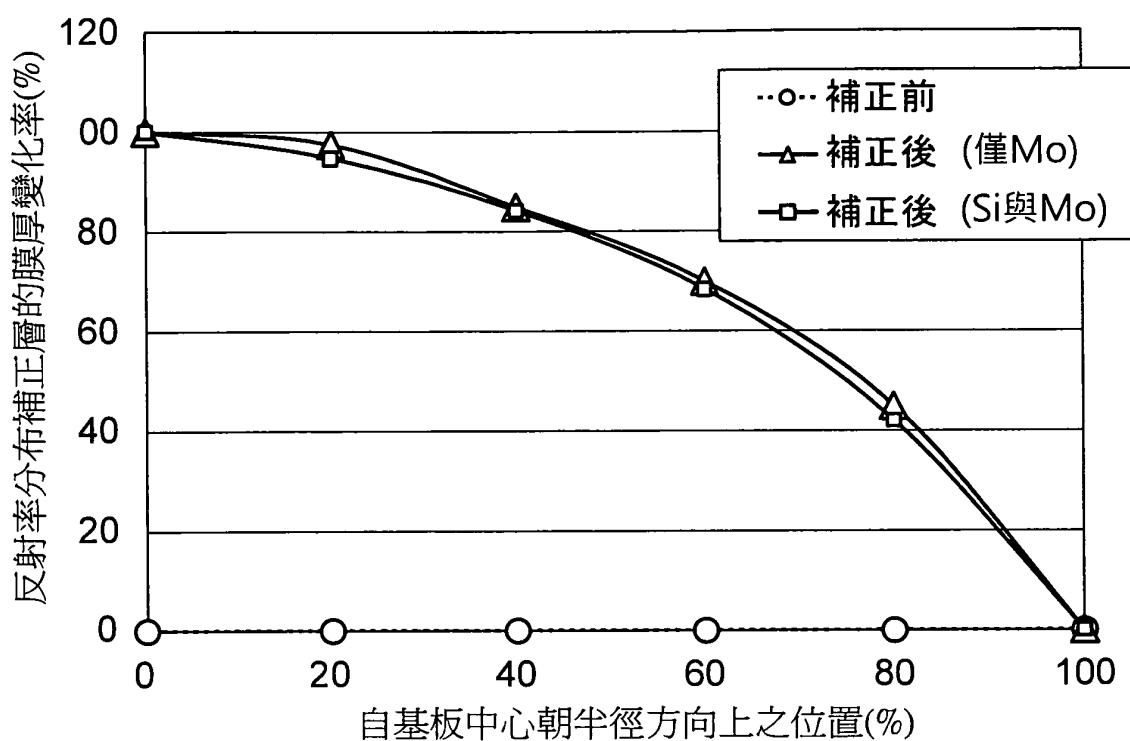


圖7

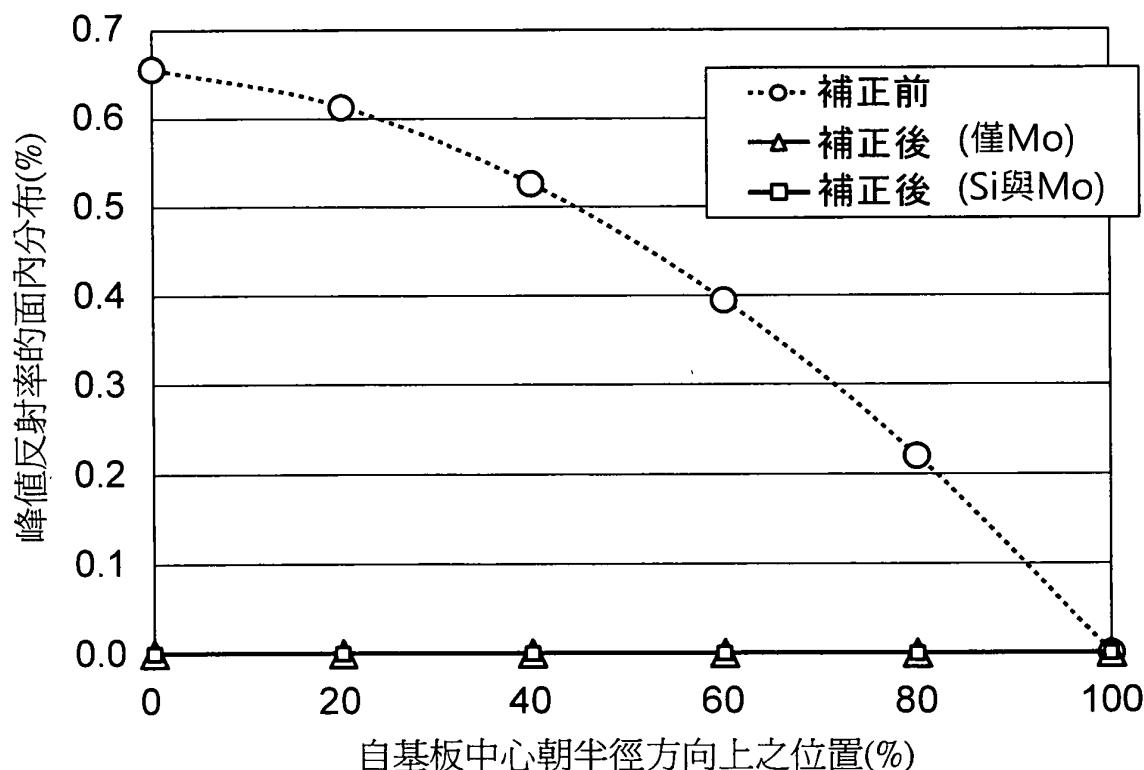


圖8

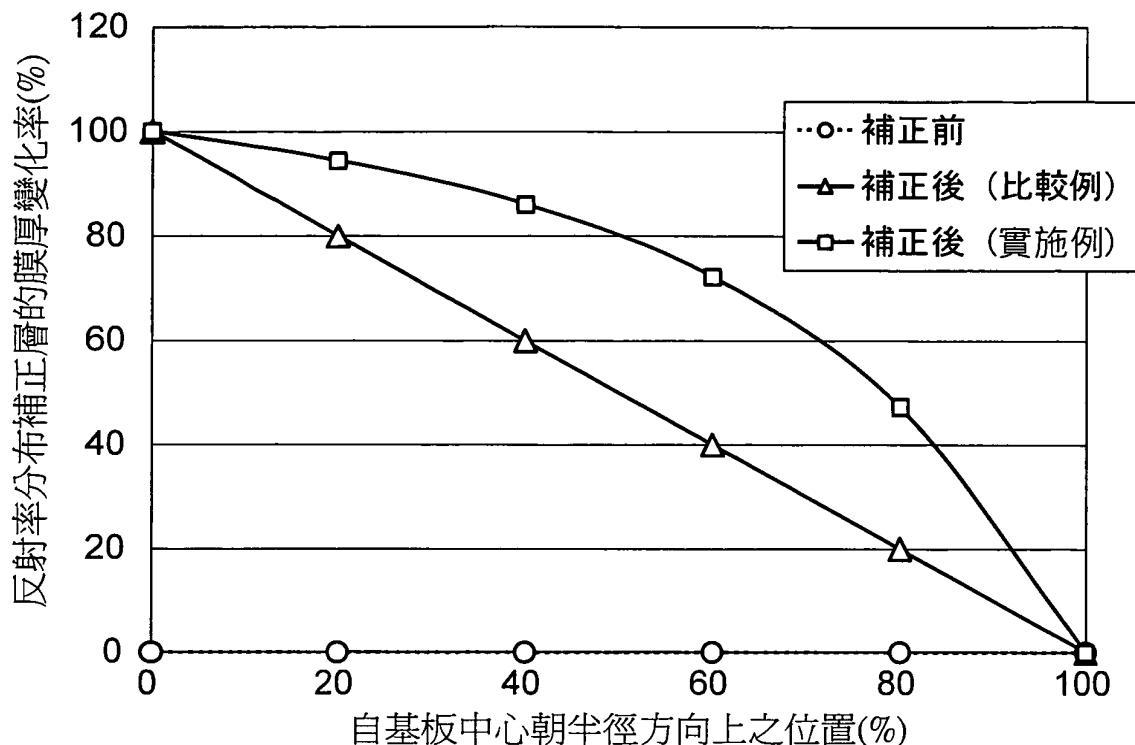


圖9

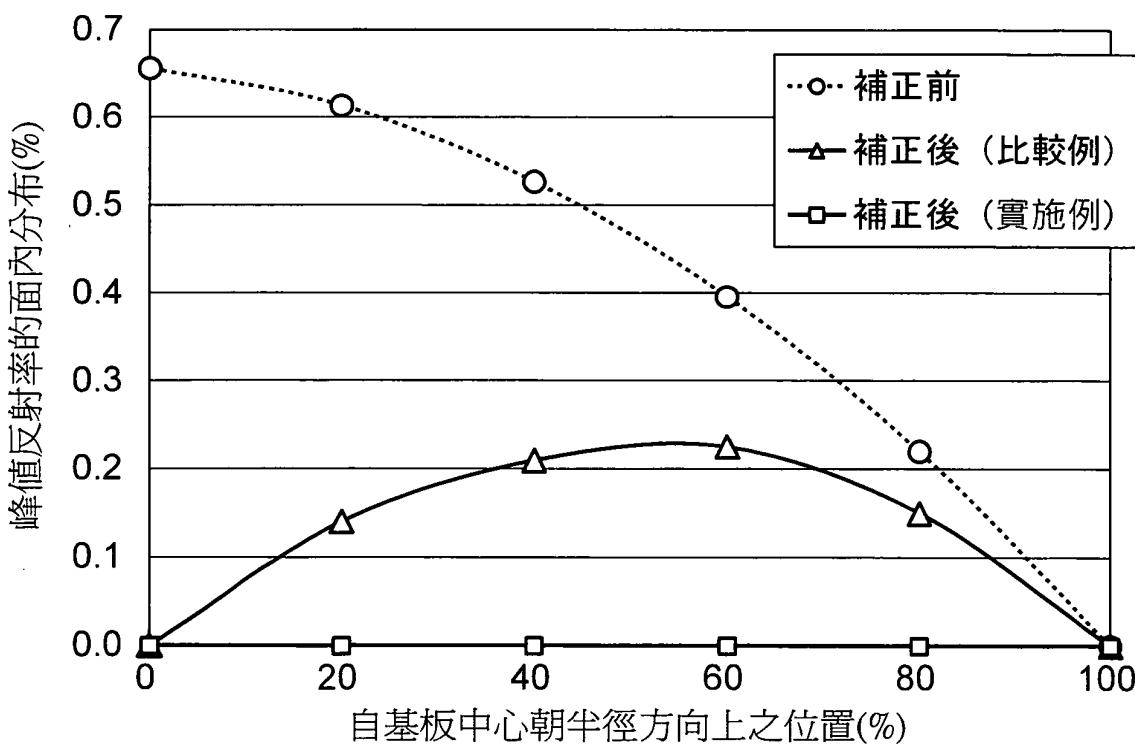


圖10

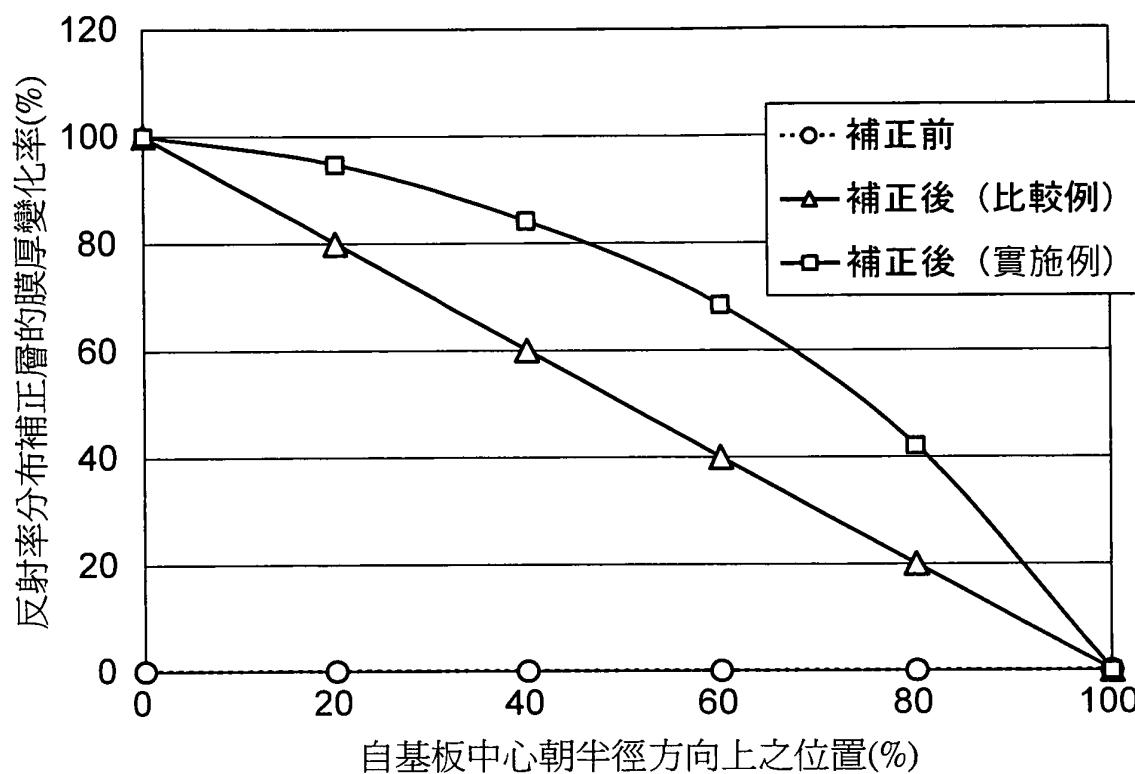


圖11

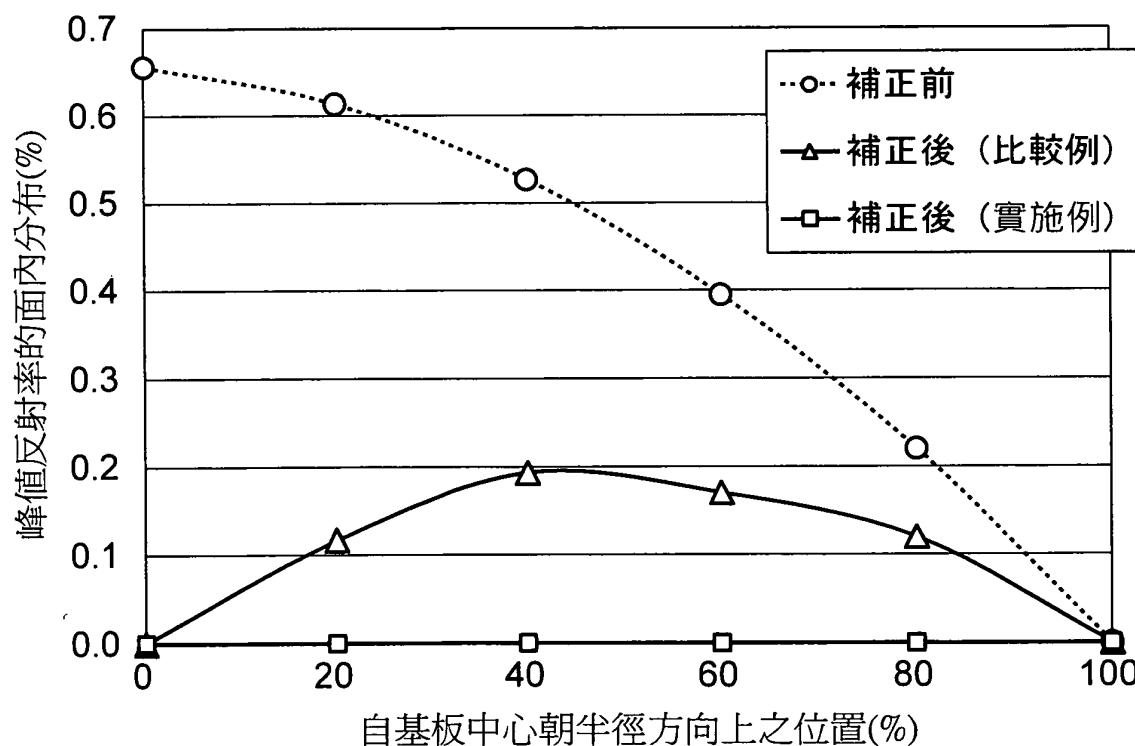


圖12

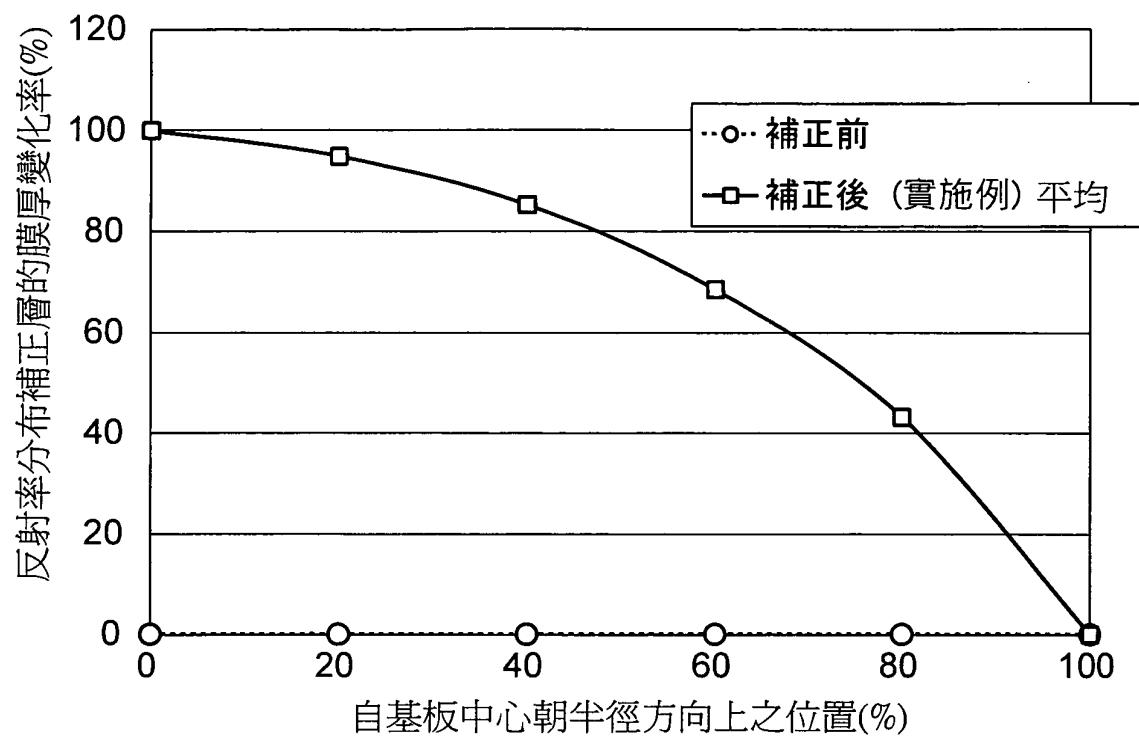


圖13

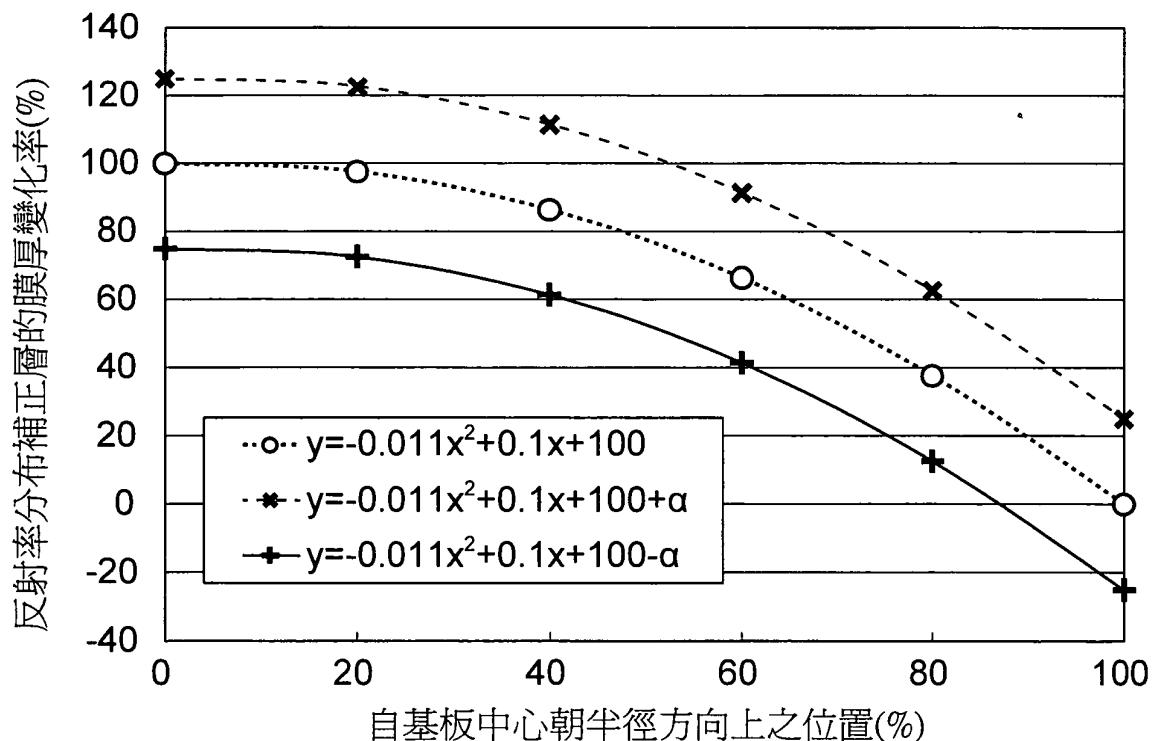


圖14

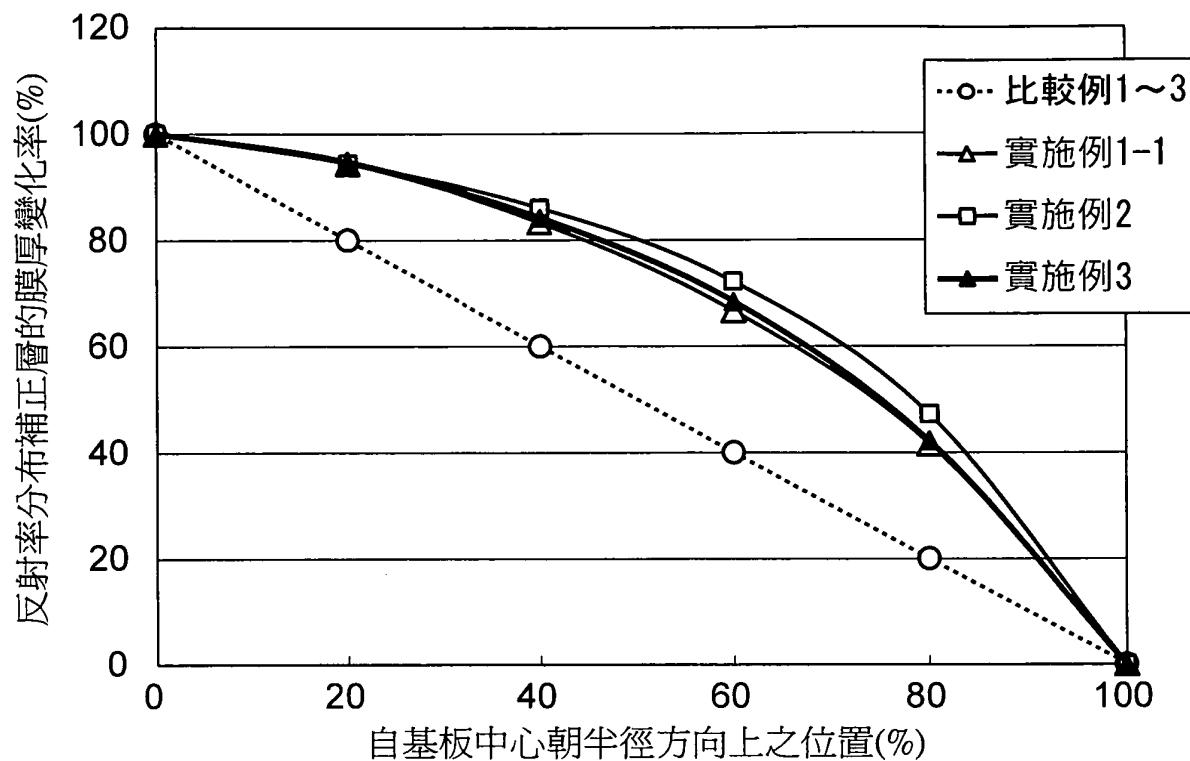


圖15

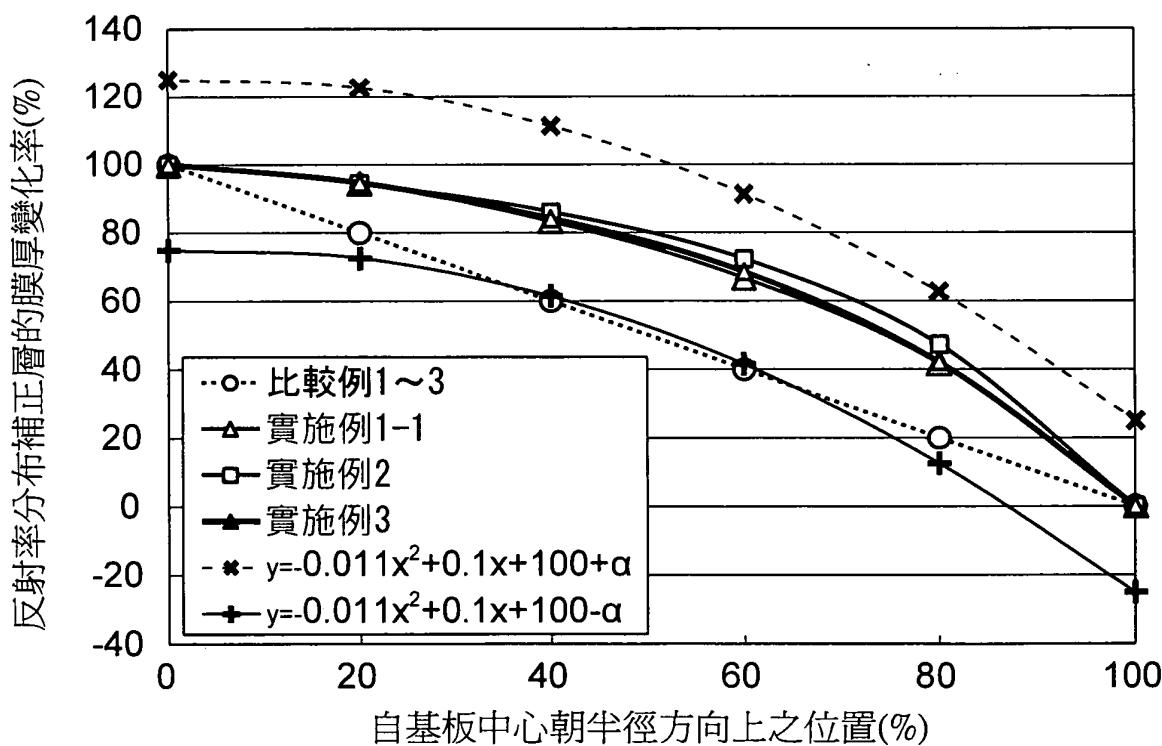


圖16

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

EUVL用附反射層之基板及其製造方法、以及EUVL用
反射型光罩基底及EUVL用反射型光罩

SUBSTRATE WITH REFLECTIVE LAYER FOR EUVL
AND PROCESS FOR ITS PRODUCTION, AS WELL AS
REFLECTIVE MASK BLANK FOR EUVL AND
REFLECTIVE MASK FOR EUVL

【技術領域】

發明領域

[0001] 本發明係有關於一種使用於半導體製造等的
EUV(Extreme Ultraviolet：超紫外線)微影術用反射型光罩
基底(以下，在本說明書中稱作「EUVL用光罩基底」)之製
造方法。

又，本發明係有關於一種EUV微影術(EUVL)用附反射
層之基板的製造方法。EUVL用附反射層之基板可作為
EUVL用光罩基底之前驅物使用。

【先前技術】

發明背景

[0002] 一直以來，在半導體產業中於矽基板等形成由微
細圖案構成之積體電路上所需的微細圖案之轉印技術，係
使用利用可見光或紫外光之光微影術法。但，在半導體元
件之微細化不斷加速的同時，也逐漸來到舊時光微影術法
的極限。在光微影術法下，圖案的解析極限在曝光波長的

1/2左右，即使使用液浸法也頂多可稱在曝光波長的1/4左右，所以，可預測即使是使用ArF雷射(波長：193nm)的液浸法，其曝光波長的極限仍在45nm左右。爰此，在使用比45nm更短之波長的新世代曝光技術上使用比ArF雷射更短波長之EUV光的曝光技術作為EUV微影術便備受矚目。在本說明書中，EUV光係指軟X射線區域或真空紫外線區域下的波長光線，具體上指波長10~20nm左右，尤指 $13.5\text{nm} \pm 0.3\text{nm}$ 左右($13.2 \sim 13.8\text{nm}$ 左右)之光線。

[0003] EUV光容易被各種物質吸收且在該波長下物質之折射率幾近於1，因此無法使用像往昔利用可見光或紫外光之光微影術的折射光學系。因此，在EUV光微影術中係使用反射光學系即反射型光罩與光鏡。

[0004] 光罩基底係用於光罩製造之圖案化前的積層體。在EUVL用光罩基底的情況下，係於玻璃製等之基板上具有依序形成有可反射EUV光之反射層及可吸收EUV光之吸收層的結構。

上述反射層與吸收層之間通常會形成保護層。該保護層係為了保護反射層而設置，目的在於不使反射層因為了於吸收層形成圖案而實施之蝕刻處理受損壞。

[0005] 就反射層而言通常是使用多層反射膜，而該多層反射膜係藉由交替積層對EUV光呈低折射率之低折射率層及對EUV光呈高折射率層的高折射率層，來提高EUV光照射到其表面當下的光線反射率。前述多層反射膜具體上例如有使低折射率層之鉬(Mo)層與高折射率層之矽(Si)層交

I650607 第 104128111 號專利申請案摘要替換本 修正日期：107 年 10 月 29 日

發明摘要

※ 申請案號：104128111

※ 申請日：104.08.27

※ I P C 分類：G03F 1/24 (2012.01)

【發明名稱】(中文/英文)

EUVL用附反射層之基板及其製造方法、以及EUVL用反射型光罩基底及EUVL用反射型光罩

SUBSTRATE WITH REFLECTIVE LAYER FOR EUVL AND PROCESS FOR ITS PRODUCTION, AS WELL AS REFLECTIVE MASK BLANK FOR EUVL AND REFLECTIVE MASK FOR EUVL

【中文】

[課題]提供一種在多層反射膜表面上，EUV波長區之光的峰值反射率的面內均勻性及EUV波長區之反射光的中心波長的面內均勻性優異的EUVL用光罩基底之製造方法，以及使用於該EUVL用光罩基底之製造的EUVL用附反射層之基板及其製造方法。

[解決手段]一種EUVL用附反射層之基板，係於基板上形成可反射EUV光之反射層者，其特徵在於：前述反射層係使低折射率層與高折射率層交替積層數次而成之多層反射膜；於構成前述多層反射膜之各層中，令至少1組彼此相鄰之低折射率層與高折射率層中之至少任1層為反射率分布補正層，且前述反射率分布補正層自前述基板中心朝半徑方向具有滿足下述式(1)之膜厚分布；

$$-0.011x^2 + 0.1x + 100 - \alpha \leq y \leq -0.011x^2 + 0.1x + 100 + \alpha \quad (1)$$

(式(1)中，x係以相對值來表示自基板中心朝半徑方向上之位置，該相對值係以前述基板之形成前述反射層的成膜面的中心為0%且以該成膜面中離中心最遠之反射率測定位置(即外端)為100%；y係以變化率來表示該反射率分布補正層之膜厚變化量，該變化率係以該反射率分布補正層膜厚之最小值為0%且以最大值為100%； α 為25)。

【英文】

第 104128111 號專利申請案摘要替換本 修正日期：107 年 10 月 29 日

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 5 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

申請專利範圍

1. 一種EUVL用附反射層之基板，係於基板上形成可反射 EUV光之反射層者，其特徵在於：

前述反射層係使低折射率層與高折射率層交替積層數次而成之多層反射膜，

於構成前述多層反射膜之各層中，令至少1組彼此相鄰之低折射率層及高折射率層中之至少任1層為反射率分布補正層，且

前述反射率分布補正層自前述基板中心朝半徑方向具有滿足下述式(1)之膜厚分布；

$$-0.011x^2+0.1x+100-\alpha \leq y \leq -0.011x^2+0.1x+100+\alpha$$

(1)

(式(1)中， x 係以相對值來表示自基板中心朝半徑方向上之位置，該相對值係以前述基板之形成前述反射層的成膜面的中心為0%且以該成膜面中離中心最遠之反射率測定位置(即外端)為100%； y 係以變化率來表示該反射率分布補正層之膜厚變化量，該變化率係以該反射率分布補正層膜厚之最小值為0%且以最大值為100%； α 為25)。

2. 如請求項1之EUVL用附反射層之基板，其中前述反射率分布補正層之膜厚分布係源自構成該反射率分布補正層之低折射率層的膜厚分布。
3. 如請求項1之EUVL用附反射層之基板，其中前述反射率

分布補正層之膜厚分布係源自構成該反射率分布補正層之高折射率層的膜厚分布。

4. 如請求項1之EUVL用附反射層之基板，其中前述反射率分布補正層之膜厚分布係源自構成該反射率分布補正層之低折射率層與高折射率層的合計膜厚分布。
5. 一種EUVL用附反射層之基板，係於基板上形成可反射EUV光之反射層者，其特徵在於：

前述反射層係使低折射率層與高折射率層交替積層數次而成之多層反射膜，

EUV波長區之光的峰值反射率自前述基板中心朝半徑方向的變化係在0.18%以內。

6. 如請求項1至5中任一項之EUVL用附反射層之基板，其中前述反射層上形成有該反射層之保護層。
7. 如請求項1至5中任一項之EUVL用附反射層之基板，其中前述多層反射膜之低折射率層及高折射率層的積層重複次數為30~60，並且，自前述多層反射膜最上層起算，前述反射分布補正層存在於前述積層之重複次數在20次以內的部分。
8. 如請求項1至5中任一項之EUVL用附反射層之基板，其中前述多層反射膜係一使鉬(Mo)層與矽(Si)層交替積層數次而成之Mo/Si多層反射膜。
9. 一種如請求項1至8中任一項之EUVL用附反射層之基板的製造方法，其係以濺鍍法使前述低折射率層與前述高折射率層交替積層於前述基板上數次而形成多層反射

膜。

10. 一種EUVL用反射型光罩基底，係於如請求項1至8中任一項之EUVL用附反射層之基板的前述多層反射膜上或前述保護層上形成一可吸收EUV光之吸收層而成者。
11. 如請求項10之EUVL用反射型光罩基底，其中前述吸收層上形成有低反射層，該低反射層對於檢測光罩圖案所使用之檢測光呈現低反射。
12. 一種EUVL用反射型光罩，係將如請求項10或11之EUVL用反射型光罩基底予以圖案化而成者。